Untersuchung des Transportverhaltens von Uranylnitrat in wäßrigen und nichtwäßrigen Systemen

Ein Beitrag zur Optimierung der Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen

INAUGURAL - DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
des
Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Bernd Rösel
aus Berlin

1985

D 188

Untersuchung des Transportverhaltens von Uranylnitrat in wäßrigen und nichtwäßrigen Systemen

Ein Beitrag zur Optimierung der Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen

INAUGURAL - DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
des
Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Bernd Rösel
aus Berlin

D 188

1. Gutachter: Priv. Doz. Dr. Plewinsky
2. Gutachter: Prof. Dr. Fuchs
Tag der mündlichen Prüfung: 18.7.1985

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Problemstellung	6
2	Grundlagen	11
2.1	Allgemeine Grundlagen der Diffusion	11
2.1.1	Die Fickschen Gesetze	13
2.1.1.1	Diffusion in binären Systemen	13
2.1.1.2	Diffusion in ternären Systemen	15
2.1.2	Theorie der Diffusion in binären Lösungen	17
2.1.2.1	Elektrolyte	17
2.1.2.2	Nichtelektrolyte	21
2.1.3	Diffusion in einem zweiphasigen System	23
2.2	Bestimmung der molaren Masse von Polymerelektrolyten mit Hilfe der analytischen Ultrazentrifuge	26
2.2.1	Sedimentationsgleichgewicht binärer Systeme	27
2.2.2	Sedimentationsgleichgewicht ternärer Systeme	31
3	Experimentelle Einzelheiten	35
3.1	Herstellung der Lösungen	35
3.1.1	Uranylnitrat-Wasser	35
3.1.2	Uranylnitrat-Salpetersäure-Wasser	35
3.1.3	Tributylphosphat-Dodecan	36
3.1.4	Tributylphosphat-Dodecan-Salpetersäure	36
3.2	Bestimmung der Dichten	37
3.3	Ermittlung des partiellen spezifischen Volumens	42
3.4	Die analytische Ultrazentrifuge	44
3.4.1	Prinzipieller Aufbau	44
3.4.2	Die Schlierenoptik	45

3.4.3	Die Absorptionsoptik und der photoelektrische Scanner	45
3.4.4	Die Meßzellen	48
3.4.5	Ultrazentrifugenmessungen	50
4	Auswertung der Messungen	54
4.1	Ermittlung der Diffusionskoeffizienten	54
4.1.1	Schlierenmessungen	56
4.1.2	Absorptionsmessungen	60
4.2	Ermittlung des Konzentrationsprofils und des scheinbaren Verteilungskoeffizienten von Uranylnitrat im zweiphasigen System Salpetersäure-Wasser// Tributylphosphat/Dodecan	64
4.2.1	Schlierenmessungen	64
4.2.2	Absorptionsmessungen	66
4.3	Bestimmung der molaren Masse nach dem Sedimentationsgleichgewichtsverfahren	68
5	Meßwerte und Diskussion	70
5.1	Diffusionsmessungen	70
5.1.1	Diffusion von Uranylnitrat im System $UO_2(NO_3)_2$ - H_2O	70
5.1.2	Diffusion von Uranylnitrat im System $UO_2(NO_3)_2$ - HNO_3 - H_2O	76
5.1.3	Diffusion von Tributylphosphat (TBP) im System TBP - TBP/Dodecan	83
5.1.4	Diffusion von Uranylnitrat im System Uranylnitrat - TBP/Dodecan	85
5.1.5	Kritik der scheinbaren Diffusionskoeffizienten	87

5.2	Bestimmung des Stoffaustausches von Uranylnitrat aus wässriger salpetersaurer Lösung in verschiedene TBP/Dodecan-Mischungen	92
5.2.1	Ergebnisse der schlierenoptischen Messungen	92
5.2.2	Ergebnisse der absorptionsoptischen Messungen	97
5.2.2.1	Untersuchung der systematischen Fehler der Absorptionsoptik	97
5.2.2.2	Scheinbare Verteilungskoeffizienten	100
5.2.2.3	Extraktionskinetische Untersuchungen	116
5.3	Bestimmung der molaren Masse des Uranylnitrat-Tributylphosphat-Komplexes	124
6	Zusammenfassung	128
7	Literaturverzeichnis	135

1 Einleitung und Problemstellung

Die Kernspaltung ist zur Zeit die einzige, kurzfristig verfügbare Energieform /1/, die eine größere, langfristig gesicherte Energieversorgung bei gleichzeitiger Schonung der begrenzten fossilen Energieträger wie Erdöl, Kohle und Erdgas /2/ gewährleisten kann.
Das hierzu notwendige spaltbare Uran-235 /3/ kommt wie auch das Th-Isotop 232 in der Natur ebenfalls nur begrenzt vor. Um die Vorräte zu schonen, muß von einem Konzept des geschlossenen Kreislaufs ausgegangen werden, d.h.:
Beim Uranzyklus muß nichtabgebranntes Uran-235 und neu entstandenes spaltbares Material (Pu-239, U-233) chemisch aus den verbrauchten Brennelementen abgetrennt und erneut zu Brennelementen verarbeitet werden. Dieser Wiederaufarbeitungsprozeß muß, abgesehen vom wirtschaftlichen Nutzen, auch aus Sicherheitsgründen durchgeführt werden, um langlebige Spaltprodukte wie Cs-137 und Sr-90 abzutrennen und in einem Endlager sicher aufzubewahren.
Neben einer Vielzahl von Aufarbeitungsverfahren wie dem Wismutphosphat-/4,5/, dem Trigly-/6/, dem Redox-/7/, dem Butex-/8,9/ und dem Aqua-Fluor-Verfahren /10/ hat sich der Purex-Prozeß /11/ als das einzige beim Uranzyklus verwendete Verfahren durchgesetzt.

Um die Problemstellung dieser Arbeit zu verdeutlichen, ist es sinnvoll, sich mit der Chemie des Purex-Prozesses auseinanderzusetzen.
Die verbrauchten Reaktorelemente werden zunächst nach dem Chop-Leach-Verfahren /11/ von einer Bündelschere in Stücke von je 5 cm Größe zerkleinert, um aus ihnen den Brennstoff durch siedende, halbkonzentrierte Salpetersäure herauslösen zu können. Der unverbrauchte Brennstoff und die nichtflüchtigen Spaltprodukte gehen in Lösung, wobei das unlösliche Hüllenmaterial, das den Großteil des durch ternäre Spaltung entstandenen Tritiums enthält, zurückbleibt. Uran und Plutonium werden von den Spaltprodukten durch ein

Flüssig-Flüssig-Gegenstrom-Extraktionsverfahren /11/ getrennt, bei welchem Tri-n-butylphosphat (TBP)/Dodecan-Mischungen als Extraktionsmittel benutzt werden. Hierbei bilden sich in der organischen Phase folgende solventlösliche Komplexe:

$$UO_2^{2+} + 2TBP + 2NO_3^- \rightleftharpoons UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP,$$

$$Pu^{4+} + 2TBP + 4NO_3^- \rightleftharpoons Pu(NO_3)_4 \cdot 2TBP.$$

Die in den obigen Gleichungen erwähnten Solvatationszahlen des Uranylnitrat-Tributylphosphat-Komplexes werden in der Literatur /12,13/ allgemein postuliert, obwohl eine absolute Molmassenbestimmung dieser Verbindung bisher nicht durchgeführt wurde.
Diesen Reaktionen überlagert ist der Phasenwechsel von Salpetersäure gemäß

$$HNO_3 + TBP \rightleftharpoons HNO_3 \cdot TBP,$$

der über die TBP- und die Nitrat-Ionen-Konzentration mit der Uran- und Plutonium-Komplexierung gekoppelt ist.

Die Optimierung dieser und anderer Teilschritte im Purex-Prozeß ist jedoch nur über die genauen Kenntnisse der extraktionskinetischen Stoffaustauschvorgänge und Verteilungskoeffizienten in den Extraktionskolonnen möglich.

Der Mechanismus des Stoffaustausches in Flüssig-Flüssig-Extraktionen wurde schon von vielen Wissenschaftlern untersucht /14,15,16,17,18/. Er ist abhängig von der Höhe der Konzentration des Metalls und dem eingesetzten Extraktionsmittel /19/.

Die analytische Ultrazentrifuge hat sich bei Diffusions-

messungen gut zur Untersuchung radioaktiver Verbindungen erwiesen /20/. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll daher geprüft werden, inwieweit die UV- und Schlierenoptik einer analytischen Ultrazentrifuge zu extraktionskinetischen Versuchen eingesetzt werden kann. Mit diesem Verfahren ergibt sich auch die Möglichkeit, Verteilungskoeffizienten direkt an der Phasengrenze zu bestimmen.

Als Folge von Kopplungsvorgängen in diesem Mehrkomponentensystem muß in der Nähe der Phasengrenze mit einer anderen quantitativen Zusammensetzung der Flüssigkeit als im Innern der Phase gerechnet werden. Dies bedeutet, daß im instationären Fall Konzentrationsverhältnisse zu erwarten sind, die vom Gleichgewichtswert abweichen.
Es soll daher dieser Effekt systematisch untersucht werden.
Als Modellsubstanz wurde Uranylnitrat verwendet, da es im Mittelpunkt des Interesses für Transportuntersuchungen steht und da die Kinetik des Stoffaustausches bekannt ist. Außerdem ist es im Labor leicht zu handhaben, da beim Umgang mit dieser Substanz das toxische und radiotoxische Risiko im Gegensatz zu anderen Transuranelementen gering ist.
Um die Einsatzmöglichkeit der UV- und Schlierenoptik für die obengenannten Untersuchungen prüfen zu können, müssen von praxisrelevanten Lösungen zu verschiedenen Versuchszeiten Konzentrationsprofile ermittelt werden. Sie zeigen bekanntlich die Orts- und Zeitabhängigkeit der Konzentration des zu untersuchenden Aktinidensalzes während des Extraktionsvorgangs in beiden Phasen sowie an der Phasengrenze.

Zur Messung dieser Konzentrationsprofile ist die Konstruktion eines neuen Zellmittelstückes für die analytische Ultrazentrifuge erforderlich.
Für die Auswertung der Versuchsergebnisse ist eine Rück-

rechnung der experimentell ermittelten Konzentrationsprofile notwendig, um zu zeigen, ob die entwickelten Näherungsverfahren hinreichend genau sind. Die erforderliche Rückrechnung wiederum ist jedoch nur durchführbar, wenn eine Bestimmung der Diffusions- und Verteilungskoeffizienten von Uranylnitrat in wäßriger Salpetersäure und TBP/Dodecan-Mischungen erfolgt.
Die Verteilungskoeffizienten können direkt aus den extraktionskinetischen Versuchen bestimmt werden. Die hierzu notwendigen Konzentrationen werden unmittelbar an der Phasengrenze der gemessenen Konzentrationsprofile ermittelt.

Der tatsächliche Konzentrationsverlauf des Aktinidensalzes wird unterschiedlich von der UV- und Schlierenoptik wiedergegeben. Die Schlierenoptik, die als Meßgröße den Brechungsindexgradienten dn/dr als Funktion des Radius liefert, erfaßt für ein Mehrkomponentensystem, wie es bei diesen praxisrelevanten Lösungen vorliegt, nur die Summe aller auftretenden Konzentrationsänderungen. Die dadurch bedingten Probleme bezüglich der Ermittlung von Diffusionskoeffizienten, Verteilungskoeffizienten und der Extraktionskinetik müssen systematisch untersucht werden. Hierzu sind auch Messungen mit einer zweiten Optik (Absorptionsoptik) durchzuführen.
Die Absorptionsoptik liefert mit Hilfe des photoelektrischen Scanners als Meßgröße die Extinktion als Funktion des Radius. Der Transportvorgang des Aktinidensalzes kann nur dann mit dieser Optik verfolgt werden, wenn der Extinktionskoeffizient dieses Salzes unabhängig von der Konzentration aller anderen Stoffe in den zu untersuchenden Lösungen ist. Dieses Problem folgt daraus, daß durch Kopplungsvorgänge die Konzentration der genannten Stoffe in der Nähe der Phasengrenze von der im Innern der Lösung oft stark abweichen. Hierzu muß der Einfluß der Salpetersäurekonzentration in der anorganischen Phase auf die

Extinktionskoeffizienten des Uranylnitrats untersucht werden. Es muß außerdem geprüft werden, ob in der anorganischen Phase gelöstes TBP den Extinktionskoeffizienten des Aktinidensalzes wesentlich beeinflußt. Analoge Untersuchungen sind in der organischen Phase notwendig.

Wie bereits erwähnt, sind zur Untersuchung des Uranylnitrat -Tributylphosphat-Komplexes bisher keine Absolutverfahren zur Ermittlung der molaren Masse eingesetzt worden. Aus diesem Grund soll am bekannten Uranylnitrat-Tributylphosphat-Komplex geprüft werden, ob an diesen Komplexen genaue Molmassenbestimmungen mit Hilfe der UV-Optik einer analytischen Ultrazentrifuge durchführbar sind. Dies ist außerdem im Hinblick auf andere ähnliche radioaktive Verbindungen interessant, da für diese Methode sehr geringe Substanzmengen benötigt werden, die eine größere radiotoxische Gefährdung ausschließen.

2 Grundlagen

2.1 Allgemeine Grundlagen der Diffusion

Unter Diffusion versteht man den durch einen Konzentrationsgradienten hervorgerufenen Materietransport bei konstantem Druck und konstanter Temperatur. Äußere Kraftfelder sowie chemische Reaktionen seien hierbei ausgeschlossen. In der vorliegenden Arbeit werden ausschließlich Diffusionsvorgänge in Elektrolyt- und Nichtelektrolytlösungen betrachtet. Obwohl die Diffusionsmessungen mit Hilfe einer analytischen Ultrazentrifuge nach dem Überschichtungsprinzip durchgeführt werden, können Kopplungen mit Sedimentationsvorgängen ausgeschlossen werden. Dies liegt einerseits an den kleinen molaren Massen der untersuchten Substanzen, andererseits ist bei den hier angewendeten Zentrifugalfeldern eine Sedimentation noch nicht meßbar (max. Rotorfrequenz $5200\,\mathrm{min}^{-1}$ vgl. Kapitel 3.4.5.).

Um die Diffusion (im weitesten Sinne) quantitativ beschreiben zu können ist die Angabe der Relativgeschwindigkeit

$$\vec{v}_x - \vec{\omega}^*$$

der einzelnen Teilchen notwendig. Hierbei bedeutet $\vec{v}_x$ die mittlere Geschwindigkeit der Teilchen der Sorte x und $\vec{\omega}^*$ irgendeine Bezugsgeschwindigkeit. Strömen die Teilchen der Sorte x mit der Bezugsgeschwindigkeit $\vec{\omega}^*$ senkrecht durch eine bewegte Bezugsfläche in einer bestimmten Zeit, so gilt für die Diffusionsstromdichte des betreffenden Stoffes /21/:

$$\vec{J}_x = c_x(\vec{v}_x - \vec{\omega}^*). \qquad (4)$$

Die Bezugsgeschwindigkeit ω^* wird bei Flüssigkeiten wie folgt gewählt:

$$\vec{\omega}^* = \sum_x w_x \vec{v}_x \,. \qquad (5)$$

Für w_x gilt:

$$w_x = c_x \bar{V}_x \,. \qquad (6)$$

Hierbei ist c_x die (Stoffmengen-) Konzentration und $\bar{V}_x$ das partielle Molvolumen des Stoffes x. Für die Summe über alle Teilchenarten x in Gleichung (6) erhält man folgenden Ausdruck:

$$\sum_x c_x \bar{V}_x = 1. \qquad (7)$$

In den untersuchten Systemen stellt die Bezugsgeschwindigkeit $\vec{\omega}^*$ die mittlere Volumengeschwindigkeit $\vec{v}$ der Teilchen in der folgenden Beziehung dar:

$$\vec{\omega}^* = \vec{v} = \sum_x c_x \bar{V}_x \vec{v}_x \,. \qquad (8)$$

Für den entsprechenden Diffusionsstrom gilt dann nach Gleichung (4) folgendes:

$$_v\vec{J}_x = c_x (\vec{v}_x - \vec{\omega}^*) \,. \qquad (9)$$

Der Index v in obiger sowie in allen folgenden Gleichungen kennzeichnet das Ficksche Bezugssystem (volume fixed frame). Die mittlere Volumengeschwindigkeit $\vec{v}$ darf der Konvektionsgeschwindigkeit gleich gesetzt werden /21/.
Mit den Gleichungen (4-7) ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen den Diffusionsströmen:

$$\sum_x \bar{V}_x J_x = 0 \,. \qquad (10)$$

Für die Konzentrationgradienten gilt bei konstantem Druck und Temperatur die allgemeine Gleichung /21/:

$$\sum_x \bar{V}_x \, dc_x = 0$$

bzw.

$$\sum_x \bar{V}_x \, \mathrm{grad}\, c_x = 0 \,. \qquad (11)$$

Daraus folgt, daß es für x Teilchenarten nur x-1 unabhängige Diffusionsströme bzw. Konzentrationsgradienten gibt. Das so festgelegte System wird Ficksches Bezugssystem genannt. Es ist für die Auswertung von Diffusionsversuchen von großer Bedeutung, da es unter Verwendung der Näherung $\bar{v}=0$ mit dem Laborsystem identisch wird. Dies gilt jedoch nur, wenn während des Diffusionsvorgangs keine Volumenänderung auftritt. Die partiellen spezifischen Volumina sind dann konzentrationsunabhängig.

2.1.1 Die Fickschen Gesetze

2.1.1.1 Diffusion in binären Systemen

Die Diffusionsgesetze verknüpfen die Geschwindigkeit des Diffusionsstromes einer Substanz mit dem für diesen Strom verantwortlichen Konzentrationsgradienten. Der Diffusionsstrom wird quantitativ durch die Fickschen Gesetze beschrieben.
Für den einfachsten Fall eines aus zwei Komponenten bestehenden Systems (Salz-Wasser) lautet das erste Ficksche Gesetz /22,23,24/:

$$-{}_v\vec{J}_2 = D \cdot \mathrm{grad}\, c_2 \,. \qquad (12)$$

Dabei ist: $_{v}\vec{J}_2$ = Diffusionsstromdichte des gelösten Stoffes 2 im Fickschen Bezugssystem,

c_2 = Konzentration des gelösten Stoffes 2,

D = Diffusionskoeffizient.

Bei Messungen von Diffusionskoeffizienten, bei denen der zeitliche und örtliche Konzentrationsverlauf einer Komponente in einem diskontinuierlichen System beobachtet wird, muß zur Auswertung der Versuche das zweite Ficksche Gesetz herangezogen werden /22,23,24/:

$$\frac{\partial c_2}{\partial t} = \operatorname{div}(D \operatorname{grad} c_2), \qquad (13)$$

t = Zeit.

Betrachtet man die Gleichung (13) für eindimensionale Vorgänge und unter der Annahme eines konstanten Diffusionskoeffizienten, so erhält man folgenden Ausdruck:

$$\frac{\partial c_2}{\partial t} = D \frac{\partial c_2}{\partial x^2}, \qquad (14)$$

x = Ortskoordinate.

Die Ermittlung der Diffusionskoeffizienten erfolgte mit Hilfe einer analytischen Ultrazentrifuge durch Überschichtungsversuche. Unter diesen Bedingungen lautet bekanntlich die Lösung der Differentialgleichung des zweiten Fickschen Gesetzes (vgl. z.B. W.Jost/22/):

$$c_2 = \frac{c_o}{2}\left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y \exp -(y^2 dy)\right), \qquad (15)$$

$$y = \frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}}, \qquad (16)$$

c_o = Anfangskonzentration des gelösten Stoffes 2.

Die Gleichungen (12-16) gelten für binäre Elektrolyt- sowie für binäre Nichtelektrolytlösungen.
Gleichung (15) stellt die Grundlage für die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten in binären Systemen in der vorliegenden Arbeit dar. Wird diese Gleichung zur Ermittlung von Diffusionskoeffizienten in ternären oder anderen Mehrkomponentensystemen herangezogen, so erhält man auf diese Weise nur scheinbare Diffusionskoeffizienten. Die dadurch bedingten systematischen Fehler werden im Kapitel 5.1.5 diskutiert.

2.1.1.2 Diffusion in ternären Systemen

Für ein ternäres System wie $UO_2(NO_3)_2$-HNO_3-H_2O lautet das erste Ficksche Gesetz /21/:

$$-{}_v\vec{J}_2 = D_{22}\,\mathrm{grad}\,c_2 + D_{23}\,\mathrm{grad}\,c_3\ , \qquad (17a)$$

$$-{}_v\vec{J}_3 = D_{32}\,\mathrm{grad}\,c_2 + D_{33}\,\mathrm{grad}\,c_3\ . \qquad (17b)$$

Der Index 2 bezieht sich stets auf $UO_2(NO_3)_2$, der Index 3 auf HNO_3. Vier Diffusionskoeffizienten sind in einem solchen ternären System zur quantitativen Beschreibung der Diffusionsvorgänge erforderlich:
D_{22} bzw. D_{33} stellen die Hauptdiffusionskoeffizienten,
D_{32} bzw. D_{23} die Kreuzdiffusionskoeffizienten dar.

Hierbei beschreibt der Hauptdiffusionskoeffizient D_{22} in dem hier betrachteten System den molekularen Stofftransport von $UO_2(NO_3)_2$, der durch seinen eigenen Konzentrationsgradienten - also den von $UO_2(NO_3)_2$ - verursacht wird. Jedoch können auch Konzentrationsgradienten von HNO_3 den Diffusionsstrom von $UO_2(NO_3)_2$ und umgekehrt beeinflussen. Das Ausmaß dieser Kopplungsvorgänge wird durch die Kreuzdiffusionskoeffizienten D_{23} und D_{32} beschrieben. Nach der Onsagerschen Rezi-

prozitätsbeziehung /25,26/ sind D_{23} und D_{32} miteinander verknüpft (vgl. Kapitel 5.1.5), jedoch gilt in der Regel $D_{23} \neq D_{32}$.
Die Kreuzdiffusionskoeffizienten können Werte annehmen, die sowohl kleiner als auch größer als Null sind.
Die Hauptdiffusionskoeffizienten D_{22} und D_{33} sind in stabilen und metastabilen Systemen stets positiv /27/.

Die Messungen wurden mit Hilfe einer analytischen Ultrazentrifuge nach dem Überschichtungsverfahren durchgeführt. Unter diesen Bedingungen kann die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten nach dem zweiten Fickschen Gesetz erfolgen. Die Diffusionsvorgänge in diesem ternären System können dann durch folgendes Gleichungssystem beschrieben werden /28/29/:

$$\frac{\partial c_2}{\partial t} = \operatorname{div}\left(D_{22}\,\operatorname{grad} c_2 + D_{23}\,\operatorname{grad} c_3\right), \qquad (18a)$$

$$\frac{\partial c_3}{\partial t} = \operatorname{div}\left(D_{32}\,\operatorname{grad} c_2 + D_{33}\,\operatorname{grad} c_3\right). \qquad (18b)$$

In praxisrelevanten Untersuchungen von Diffusionsvorgängen in ternären Lösungen oder aber auch in Lösungen mit mehr als drei Komponenten ist man häufig nur an scheinbaren Diffusionskoeffizienten interessiert. Dann wird - wie bereits in diesem Kapitel erwähnt - Gleichung (14 bzw. 15) zur Auswertung der Meßergebnisse herangezogen.

Durch Vergleichen von Gleichung 14 mit Gleichung 18 erkennt man, daß bei dieser Auswertung der Versuchsergebnisse die Kreuzdiffusionskoeffizienten willkürlich Null gesetzt werden, d.h. Kopplungsvorgänge werden vernachlässigt. Die Problematik dieser Vernachlässigung wird im Kapitel 5.1.5 ausführlich diskutiert.

2.1.2 Theorie der Diffusion in binären Lösungen

2.1.2.1 Elektrolyte

Sowohl die Diffusion als auch die Leitfähigkeit von Elektrolyten wird auf die Bewegung von Ionen zurückgeführt. Es muß deshalb zwischen den Diffusionskoefizienten und der elektrischen Leitfähigkeit einen Zusammenhang geben. Der Unterschied zwischen beiden Größen besteht jedoch darin, daß bei der elektrischen Leitfähigkeit der Elektrolyte positive und negative Teilchen in die entgegengesetzte Richtung wandern, während bei der Diffusion sich alle Teilchen nur in eine Richtung bewegen. Bei extrem verdünnten Lösungen wandern im elektrischen Feld die verschieden geladenen Ionen unabhängig voneinander, bei der Diffusion haben alle Teilchen die gleiche Geschwindigkeit, da sonst Ladungsunterschiede in der Lösung auftreten und die Elektroneutralitätsbedingung verletzt würde.
Die Nernst-Hartley-Beziehung /30,31/ beschreibt den Zusammenhang zwischen der Diffusion und der elektrischen Leitfähigkeit. Sie gilt nur, wie die kinetische Theorie zeigt /33/, für sehr verdünnte Lösungen. Die Gleichung lautet:

$$D = D_0 \left(1 + m \frac{\partial \ln \gamma}{\partial m}\right) . \qquad (19)$$

D_0 stellt hierbei den Grenzwert des Diffusionskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung dar:

$$D_0 = \lim_{m \to 0} D \; . \qquad (20)$$

Er ist mit der Leitfähigkeit der Elektrolyte wie folgt verknüpft /32/:

$$D_0 = \frac{R \cdot T \left(|z_+| + |z_-|\right) \lambda_+^0 \lambda_-^0}{F^2 \, |z_+ \cdot z_-| \left(\lambda_+^0 + \lambda_-^0\right)} \; . \qquad (21)$$

Dabei ist:

R:	allgemeine Gaskonstante,
T:	thermodynamische Temperatur,
F:	Faradaykonstante,
z_+ bzw. z_-:	Ladungszahl des Kations bzw. des Anions,
λ°_+ bzw. λ°_-:	Ionenäquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung des Kations bzw. des Anions.

Für die Beschreibung der Diffusionskoeffizienten nach Gleichung (19) ist der Faktor

$$m \frac{\partial \ln \gamma}{\partial m}$$

von entscheidender Bedeutung. Dabei bedeutet: γ der konventionelle Aktivitätskoeffizient in der m-Skala und m die Molalität des entsprechenden Stoffes. Die Berücksichtigung des elektrophoretischen Effektes führt zu einem weiteren Term Δ_1, der zusammen mit Gleichung (19) die von L. Onsager und R.M. Fuoss /33/ aufgestellte Funktion ergibt. Sie lautet:

$$D = (D_0 + \Delta_1)\left(1 + m \frac{\partial \ln \gamma}{\partial m}\right) \quad (22)$$

Der Relaxationseffekt spielt bei der Diffusion in Elektrolytlösungen eine vernachlässigbare Rolle/34/. Experimentelle Daten und theoretische Analysen in der Literatur /35,36/ zeigen, daß der Einfluß des elektrophoretischen Effektes zu D sehr klein ist. Dies wird auch von Untersuchungen an 1:6 Elektrolyten, die im eigenen Arbeitskreis durchgeführt wurden, bestätigt /36/.

Er wurde deshalb bei der Rückrechnung der Versuchsergebnisse in der vorliegenden Arbeit vernachlässigt: d.h. für die Berechnung der theoretischen Kurve wurde nur die Gleichung (19) verwendet, welche die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten allein auf die Konzentrationsabhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten zurückführt.

Betrachtet man den Gültigkeitsbereich der Nernst-Hartley-Beziehung (19) vom Standpunkt der irreversiblen Thermodynamik aus, so können nach dieser Theorie bekanntlich die Teilchenstromdichten J_i bei Diffusionsvorgängen in Elektrolytlösungen bei vollständiger Dissoziation durch folgende Gleichungen beschrieben werden /37/ und /38/:

$$-\vec{J}_+ = L_{++}(\operatorname{grad}\mu_+ + z_+ F \operatorname{grad}\psi) + L_{+-}(\operatorname{grad}\mu_- + z_- F \operatorname{grad}\psi) \quad (23a)$$

$$-\vec{J}_- = L_{-+}(\operatorname{grad}\mu_+ + z_+ F \operatorname{grad}\psi) + L_{--}(\operatorname{grad}\mu_- + z_- F \operatorname{grad}\psi) \quad (23b)$$

Hierbei bedeuten:

$\vec{J}_+$ bzw. $\vec{J}_-$	= Diffusionsstromdichten der Kationen bzw. der Anionen,
μ_+ bzw. μ_-	= chemisches Potential der Kationen bzw. der Anionen,
z_+ bzw. z_-	= Ladungszahl der Kationen bzw. der Anionen,
ψ	= elektrisches Potential,
L_{++}; L_{+-}; L_{-+}; L_{--}	= phänomenologische Koeffizienten.

Die hier auftretenden phänomenologischen Koeffizienten werden bei den Ionen auch allgemein Ionentransportkoeffizienten genannt. Sind, wie in diesem Fall, die Diffusionsstromdichten und die Gradienten unabhängig, so gilt der Reziprozitätssatz von L.Onsager /25,26/:

$$L_{+-} = L_{-+} \quad . \quad (24)$$

Die Größen L_{++}/c^{xx} und L_{--}/c^{xx} (c^{xx} = Äquivalentkonzentrationen) werden als Intrinsik-Beweglichkeiten der Kationen bzw. der Anionen bezeichnet /39/. Hierbei handelt es sich um die Beweglichkeiten, die die Kationen bzw. die Anionen ausführen würden, wenn keine Wechselwirkung mit entgegengesetzt geladenen Ionen vorhanden wären. Die Größe L_{+-}/c^{xx} ist die Wechselwirkungsbeweglichkeit und somit ein direktes Maß der Kation-Anion-Wechselwirkung.

Für die Diskussion des Gültigkeitsbereiches der Nernst-Hartley-Beziehung (19) ist es wesentlich auf einige wichtige Eigenschaften der Wechselwirkungskoeffizienten hinzuweisen /39,40/:

1. Für den Grenzwert bei unendlicher Verdünnung gilt:

$$\lim_{c^{xx} \to 0} \frac{L_{+-}}{c^{xx}} = 0 \quad . \qquad (25)$$

2. Bereits im Bereich sehr kleiner Konzentrationen steigen die Wechselwirkungsbeweglichkeiten steil mit wachsender Konzentration an und erreichen Werte, die bei ca. 60% der Werte der Intrinsik-Beweglichkeiten liegen.

3. Die Wechselwirkungsbeweglichkeiten sind auch bei fast unendlicher Verdünnung spezifisch.

Wie D.G. Miller zeigte /40/, wird bei der Ableitung der Nernst-Hartley-Beziehung (19) von der Annahme ausgegangen, daß der phänomenologische Koeffizient $L_{+-} = 0$ sei. Dies bedeutet, quantitativ wird bei dieser Beziehung (19) der Term

$$\left[\frac{RT\nu\,\nu_+ z_+ (1+\Gamma)}{\nu_+\,\nu_-}\right] \frac{L_{+-}}{c^{xx}} \qquad (26)$$

vernachlässigt.

Dabei ist:

ν = Summe der Zerfallszahlen,

ν_+ bzw. ν_- = Zerfallszahl des Kations bzw. des Anions,

z_+ = Ladungszahl des Kations.

Das Versagen der Nernst-Hartley-Beziehung (19) bei endlichen Konzentrationen wird nach den vorstehenden Ausführungen also durch die Vernachlässigung der Größe L_{+-}/c^{xx} verursacht, da ja dieser Wechselwirkungskoeffizient mit steigender Konzentration schnell auf mit L_{++}/c^{xx} bzw. L_{--}/c^{xx} vergleichbare Werte ansteigt.
Der Konzentrationsverlauf des Diffusionskoeffizienten kann durch die Gleichung (19) nur bei Lösungen von 1:1 Elektrolyten bei Konzentrationen $c<0{,}01$ mol l^{-1} annähernd korrekt beschrieben werden. Es ist daher verständlich, daß höher geladene Elektrolyte vom Typ 2:1 oder 3:2 bei noch kleineren Konzentrationen größere Unterschiede zwischen dem theoretischen und dem experimentellen Konzentrationsverlauf des Diffusionskoeffizienten aufweisen.

2.1.2.2 Nichtelektrolyte

Unter Nichtelektrolytlösungen versteht man flüssige Mischungen , deren einzelne Teilchenarten vergleichbare Molekülgrößen aufweisen und die keine Ionen enthalten. Die Nernst-Hartley-Beziehung, die die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten in binären Elektrolyten beschreibt, läßt sich formal auf Nichtelektrolyte übertragen. Die Gleichung (19) läßt sich wie folgt formulieren:

$$D = D_0 + D_0 \frac{\partial \ln \gamma}{\partial m} m \,. \qquad (27)$$

D_0 ist der Diffusionskoeffizient bei unendlicher Verdünnung. Die Abhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten γ von der Molalität m eines Nichtelektrolyten läßt sich nach Haase /41/ wie folgt interpretieren:
Bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck sind die Logarithmen der Aktivitätskoeffizienten aller Teilchenarten

in einer beliebigen Mischphase als Potenzreihen mit nichtnegativen Exponenten bezüglich der Konzentrationen darstellbar. Die Erfahrung wie auch die statistische Theorie /42/ zeigen bei Nichtelektrolyten, daß die Exponenten nicht negative ganze Zahlen sind, so daß bei kleinen Konzentrationen eine lineare Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten eines Nichtelektrolyten von der Stoffmengenkonzentration zu erwarten ist.

Eine molekulartheoretische Deutung der Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten, die den Diffusionskoeffizienten D mit der Viskosität und bestimmten thermodynamischen Funktionen der Mischung verbinden, haben jedoch bei endlichen Konzentrationen zu keiner befriedigenden Lösung geführt /43/. Unter der erwähnten Voraussetzung, daß

$$D_0 = \lim_{m \to 0} D \qquad (20)$$

m = Konzentration des gelösten Stoffes, D_0 = Diffusionskoeffizient bei unendlicher Verdünnung

ist, kann eine Abschätzung für D_0 durch die folgende mathematische Beziehung /44,45/ vorgenommen werden:

$$D_0 = \frac{R \cdot T}{6 \cdot N_L \cdot \pi \cdot \eta \cdot r} \; . \qquad (28)$$

Dabei bedeutet: R = allgemeine Gaskonstante,

T = thermodynamische Temperatur,

N_A = Avogadro-Konstante,

η = Viskosität des Lösungsmittels,

r = Radius des gelösten Teilchens.

Die Beziehung (28) zeigt, daß die Größe D_0/T der Viskosität η des Lösungsmittels umgekehrt proportional ist. Dies gilt tatsächlich mit guter Näherung für gelöste Makromoleküle kugelförmiger Gestalt /46/. Für niedrigmolekulare Nichtelektrolytlösungen läßt sich allerdings keine der Gleichung (28) entsprechende Aussage machen /47/.

2.1.3 Diffusion in einem zweiphasigen System

In dem folgenden Kapitel wird der Fall betrachtet, daß eine Komponente in einem System diffundiert, welches in einer Ebene bei x=0 aus zwei aneinandergrenzenden getrennten unendlich ausgedehnten Phasen I und II besteht. In diesem System werden im Gleichgewicht nicht nur die Diffusionskoeffizienten D_I und D_{II} in den einzelnen Phasen im allgemeinen verschieden sein, sondern auch die Konzentrationen. Handelt es sich hierbei um einen reinen Diffusionsvorgang, so muß das Gleichgewicht an der Phasengrenze (x=0) dauernd eingestellt sein. Es können jedoch Abweichungen vom Gleichgewicht auftreten, die umso kleiner sein werden, je kleiner der Diffusionsstrom durch die Grenzfläche ist, welcher sich wiederum durch die Änderung des Konzentrationsgefälles beeinflussen läßt.
Unter der Voraussetzung, daß sich das Gleichgewicht an der Phasengrenze (x=0) eingestellt hat, gilt für die chemischen Potentiale μ_i und Aktivitäten a_i der gelösten Komponenten /48/:

$$\frac{a_I}{a_{II}} = \text{konst.} \quad , \qquad \mu_I = \mu_{II} \, . \tag{29}$$

Vernachlässigt man die Konzentrationsabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten, so folgt für die Konzentrationen der anorganischen Phase I und der organischen Phase II des hier vorliegenden Systems:

$$\frac{c^{II}}{c^{I}} = K \, . \tag{30}$$

Wir können somit für ein eindimensionales zweiphasiges System die folgenden Differentialgleichungen

$$\text{I.} \quad \frac{\partial c}{\partial t} = D_I \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \qquad \text{für } x < 0 \, , \tag{31a}$$

$$\text{II.}\quad \frac{\partial c}{\partial t} = D_{II}\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad \text{für } x>0 \tag{31b}$$

mit den Anfangsbedingungen

$$c^{I}=c_o \text{ für } t=0 \text{ und } x=0$$

$$c^{II}=0 \text{ für } t=0 \text{ und } x=0$$

und mit den Randbedingungen

$$D_I\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)^{I}_{x=0} = D_{II}\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)^{II}_{x=0} \quad , \quad \frac{(c)^{II}_{x=0}}{(c)^{I}_{x=0}} = K \tag{32}$$

aufstellen.
Die Gleichung (33) drückt die Stetigkeit des Diffusionsstromes bei x=0 aus. Somit gilt für den Fluß der gesamten Stoffmenge von Phase I nach Phase II folgende Beziehung

$$\int_{-\infty}^{0}(c_0-c^{I})\,dx = \int_{0}^{+\infty} c^{II}\,dx \,. \tag{33}$$

Die allgemeine Lösung des obigen Integrals lautet:

für $x<0$

$$c^{I}=c_o\left\{1-\frac{K\sqrt{D_{II}}}{K\sqrt{D_{II}}+\sqrt{D_I}}\left[1+\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_I\cdot t}}\right)\right]\right\} \tag{34a}$$

und

für $x>0$

$$c^{II} = c_o \frac{K\sqrt{D_I}}{K\sqrt{D_{II}} + \sqrt{D_I}} \left[1 - \mathrm{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{II} \cdot t}}\right)\right] . \qquad (34b)$$

erf wird hierbei als Fehlerintegral bezeichnet.

Bei den Gleichungen (34) ist jedoch zu beachten, daß weder die Konzentrationsabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten noch die gegenseitige Beeinflussung der Stoffströme in den Systemen berücksichtigt wird. Der Einfluß der Aktivitätskoeffizienten wird ebenfalls vernachlässigt. Deshalb werden in der vorliegenden Arbeit numerische Rückrechnungen unter Anwendung der Beziehung (34) mit scheinbaren Diffusionskoeffizienten durchgeführt.

2.2 Bestimmung der molaren Masse von Polymerelektrolyten mit Hilfe der analytischen Ultrazentrifuge

Für die sedimentationsanalytische Bestimmung der molaren Masse gibt es vier Standardmethoden /49,50,51/:

1. Sedimentationsgeschwindigkeitsverfahren,
2. Dichtegradientenverfahren,
3. Archibald-Verfahren (Annäherung an das Sedimentationsgleichgewicht),
4. Sedimentationsgleichgewichtsverfahren.

Sowohl für eine Anwendung des Sedimentationsgeschwindigkeitsverfahren als auch für die Ermittlung der genannten Größe im Dichtegradienten ist die molare Masse des Uranylnitrat-Tributylphosphat-Komplexes wesentlich zu klein, so daß diese Verfahren in der vorliegenden Arbeit keine Anwendung finden konnten. Das Verfahren nach Archibald hat nur Näherungscharakter, überdies sind die theoretischen Grundlagen dieses Verfahrens nicht so weitgehend ausgearbeitet, daß eine dem Sedimentationsgleichgewichtsverfahren vergleichbar sinnvolle Interpretation der Meßergebnisse möglich wäre. Mit dem Sedimentationsgleichgewichtsverfahren ist die Ermittlung molarer Massen von Werten bis hinab zu 150 g/mol möglich. Daher soll von den genannten vier Methoden hier nur dieses für die Untersuchung des Uranylnitrat-Tributylphosphat-Komplexes geeignete und auch im Rahmen der vorliegenden Arbeit angewandte Gleichgewichtsverfahren näher beschrieben werden. Wird eine Lösung in der Ultrazentrifuge bei konstanter Winkelgeschwindigkeit und Temperatur zentrifugiert, so wird nach Ablauf einer gewissen Zeit ein Gleichgewichtszustand der räumlichen Verteilung einer jeden Komponente zwischen Boden und Meniskus eintreten, der sich bei weiterem Zentrifugieren unter den genannten konstanten Bedingungen nicht mehr ändert. Dieser Zustand thermodynamischen Gleichge-

wichts wird Sedimentationsgleichgewicht genannt. Die heute weniger gebräuchliche Bezeichnung "Sedimentations-Diffusions-Gleichgewicht" verdeutlicht die anschauliche kinetische Beschreibung, die besagt, daß der Hintransport der gelösten Stoffe infolge der Sedimentation in jeder Höhe der Flüssigkeitssäule vom Rücktransport infolge der Diffusion genau ausgeglichen wird /52/.
Auf die theoretische Erfassung dieses Verfahrens zur Ermittlung molarer Massen von Nichtelektrolyten soll im folgenden Abschnitt eingegangen werden.

2.2.1 Sedimentationsgleichgewicht binärer Systeme

Die Konzentrationsverteilung einer monodispers gelösten Polymerkomponente im Sedimentationsgleichgewicht wird im binären System (Polymerkomponente - Wasser) durch die Gleichung /53/

$$M_p \cdot (1-\tilde{v}_p \cdot \rho)\,\omega^2 r = \left(\frac{\partial \mu_p}{\partial c_p}\right)_{p,T} \frac{dc_p}{dr} \qquad (35)$$

beschrieben, sofern die Druckabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten und des partiellen spezifischen Volumens der Polymerkomponente und auch die Druckabhängigkeit der Dichte der Lösung vernachlässigt wird. Diese Gleichung gilt unabhängig davon, ob die Polymerkomponente ein Elektrolyt oder ein Nichtelektrolyt ist. Mit der Gleichung

$$\mu_p = \mu_p^\circ + R \cdot T \cdot \ln a_p = \mu_p^\circ + R \cdot T \cdot \ln c_p \cdot \gamma_p \,, \qquad (36)$$

die bekanntlich die Konzentrationsabhängigkeit des chemischen Potentials eines gelösten Nichtelektrolyten beschreibt, erhält man

$$\frac{M_P(1-\tilde{v}_P\cdot\rho)\omega^2\cdot r}{R\cdot T} = \left[\frac{1}{c_P} + \left(\frac{\partial \ln \gamma_P}{\partial c_P}\right)_{P,T}\right]\frac{dc_P}{dr} \quad (37)$$

Vernachlässigt man die Konzentrationsabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten des gelösten Nichtelektrolyten, so gelangt man zu

$$\frac{d\ln c_P}{d(r^2)} = \frac{(1-\tilde{v}_P\rho)\omega^2\cdot M_P}{2\cdot R\cdot T} \quad . \quad (38)$$

Aufgrund der erwähnten Vereinfachungen läßt sich mit dieser Gleichung nur die scheinbare molare Masse eines monodispers gelösten polymeren Nichtelektrolyten ermitteln, indem man den Logarithmus von c_P oder von einer zu c_P proportionalen Größe gegen r^2 darstellt. Aus der Steigung der erhaltenen Geraden ist dann nach (38) die scheinbare molare Masse erhältlich.

In den Gleichungen (35) bis (38) bedeuten
P = (als Index) Polymerkomponente,
M = molare Masse,
ρ = Dichte der Lösung,
ω = Winkelgeschwindigkeit,
r = vom Drehmittelpunkt aus gemessener Radius,
μ = chemisches Potential,
a = Aktivität,
γ = Aktivitätskoeffizient.

Im folgenden wird die scheinbare molare Masse mit M_{app} gekennzeichnet.

Zur Ermittlung der wahren molaren Masse eines polymeren Nichtelektrolyten im binären System geben Wales, Adler und van Holde /54/ den empirischen Ausdruck

$$\frac{1}{M_{app}} = \frac{1}{M_p} + B \cdot \rho_o \qquad (39)$$

an, mit dessen Hilfe die wahre molare Masse aus der Konzentrationsabhängigkeit der scheinbaren molaren Masse ermittelt werden kann. ρ_o ist in dieser Gleichung die Anfangspartialdichte oder Anfangsmassenkonzentration des polymeren Nichtelektrolyten vor der Sedimentation. Mit

$$M_p \cdot B \cdot \rho_o = x \qquad (40)$$

erhält man für sehr kleine Werte von x, d.h. für $x \ll 1$, mit der Näherung

$$\frac{1}{1+x} \approx 1 - x \qquad (41)$$

eine weitere Beziehung zwischen der scheinbaren molaren Masse M_{app} und ihrem wahren Wert M_p:

$$M_{app} = M_p - A \cdot \rho_o \,. \qquad (42)$$

Ist die gelöste Polymerkomponente ein Elektrolyt PX_z, der nach einer der folgenden Gleichungen dissoziiert,

$$PX_z \longrightarrow P^{z-} + zX^{+} \qquad (43a)$$

bzw.

$$PX_z \longrightarrow P^{z+} + zX^- , \qquad (43b)$$

so ergibt sich für die Beschreibung der Konzentrationsverteilung dieses gelösten Polymerelektrolyten aus Gleichung (35) mit

$$\mu_i = \mu_i^0 + R\cdot T\cdot \ln a_i = \mu_i^0 + R\cdot T\cdot \ln \nu_+^{\nu_+}\cdot \nu_-^{\nu_-}\cdot \gamma_i^{\nu}\cdot c_i^{\nu} \qquad (44$$

die Beziehung

$$\frac{M_{PX_z}(1-\tilde{\nu}_{PX_z}\rho)\omega^2 r}{\nu\cdot R\cdot T} = \left[\frac{1}{c_{PX_z}} + \left(\frac{\partial \ln \gamma_{PX_z}}{\partial c_{PX_z}}\right)_{p,T}\right]\frac{dc_{PX_z}}{dr} . \qquad (45$$

Die Summe der Zerfallszahlen ν in obigen Gleichungen berücksichtigt die Zahl der Ionen, die die Dissoziation des Polymerelektrolyten PX_z liefert.

Die Gleichung (45)bildet auch die Grundlage der Berechnung der konventionellen Aktivitätskoeffizienten von Polymerelektrolyten aus Ultrazentrifugenmessungen /55/.

Die Ermittlung der molaren Masse eines Polymerelektrolyten im binären System ist jedoch mit obiger Gleichung (45) nicht möglich. Zum einen ist die bei der Aufstellung der Gleichung vernachlässigte Konzentrationsabhängigkeit der konventionellen Aktivitätskoeffizienten nicht realistisch, zum andern wird auch die benötigte Summe der Zerfallszahlen nicht bekannt sein, wenn die molare Masse des Polymerelektrolyten unbekannt ist und ermittelt werden soll.

Vernachlässigt man die Konzentrationsabhängigkeit der konventionellen Aktivitätskoeffizienten, so liefern Messungen im Sedimentationsgleichgewicht wesentlich zu kleine Werte der molaren Masse /56/.

Eine Auftragung von $\ln c_{px_z}$ gegen r^2 liefert nämlich, wie man Gleichung (45) entnehmen kann, eine Steigung, die um den Faktor $1/\nu$ zu klein ist.

2.2.2 Sedimentationsgleichgewicht ternärer Systeme

Ist neben einem Polymerelektrolyten PX_z (Komponente 3) noch ein Fremdelektrolyt BX (Komponente 2) gleichen Gegenions (z.B. Anions) im Lösungsmittel (Komponente 1) enthalten, so liegt ein ternäres System vor.

Die Gleichgewichtsverteilung des monodispers gelösten Polymerelektrolyten PX_z in einem Zentrifugalfeld (Temperatur und Rotorfrequenz seien konstant) wird bei Anwesenheit des Fremdelektrolyten BX, wenn man die Aktivitätskoeffizienten als konzentrationsunabhängig ansieht, durch die folgenden Gleichungen beschrieben /57/:

$$d\ln c_P \cdot c_X^z = \frac{M_{PX_z}(1-\tilde{v}_{PX_z}\cdot\rho)\omega^2}{2\cdot R\cdot T}\, d(r^2) = A_{PX_z}\cdot d(r^2), \qquad (46)$$

$$d\ln c_B \cdot c_X = \frac{M_{BX}(1-\tilde{v}_{BX}\cdot\rho)\omega^2}{2\cdot R\cdot T}\, d(r^2) = A_{BX}\cdot d(r^2), \qquad (47)$$

$$c_X = z\cdot c_P + c_B . \qquad (48)$$

In den obigen Gleichungen bedeuten

M = die molare Masse,
c = die Konzentration,
$\tilde{v}$ = das partielle spezifische Volumen,
ρ = die Dichte der Lösung,
ω = die Winkelgeschwindigkeit,
r = den vom Drehmittelpunkt aus gemessenen Radius.

Für den Fall unendlich kleiner Polymerelektrolytkonzentration ($c_B = c_X$) liefert die Lösung der Gleichungen

(46) und (47) die zuerst von O.Lamm /58/ aufgestellte Beziehung

$$d\ln c_P = \left(A_{PX_z} - \frac{z}{2} \cdot A_{BX}\right) d(r^2) \quad . \qquad (49)$$

Für den Fall, daß $M_{PXz} \gg M_{BX}$ ist, vereinfacht sich Gleichung (49) zu

$$d\ln c_P = A_{PX_z} \cdot d(r^2) \quad . \qquad (50)$$

Gleichung (51) dient auch als Grundlage der Definition der scheinbaren molaren Masse M_{app}, sofern die Indikation der Gleichgewichtsverteilung des Polymerelektrolyten im Sedimentationsgleichgewicht mit der Absorptionsoptik erfolgt:

$$M_{app} = \frac{2RT}{(1 - \tilde{v}_{PX_z}\rho)\omega^2} \cdot \frac{d\ln c_{PX_z}}{d(r^2)} \quad . \qquad (51)$$

Daraus folgt bei Annahme der Gültigkeit des Lambert-Beer'schen Gesetzes

$$M_{app} = \frac{2RT}{(1 - \tilde{v}_{PX_z}\rho)\omega^2} \cdot \frac{d\ln E}{d(r^2)} \quad . \qquad (52)$$

Wie ein Vergleich von Beziehung (50) bzw. (51) mit der Gleichung (38) in Kapitel 2.2.1 zeigt, sedimentiert ein Polymerelektrolyt in Gegenwart eines Fremdelektrolyten dann näherungsweise wie ein Nichtelektrolyt gleicher molarer Masse, wenn die Bedingung erfüllt ist, daß $M(PX_z) \gg M(BX)$ ist. In fremdsalzfreier wäßriger Lösung weist dagegen ein solcher Polymerelektrolyt, wie bereits in Kapitel 2.2.1 gezeigt, näherungsweise eine Gleichgewichtsverteilung wie ein Nichtelektrolyt der molaren Masse $M(PX_z)/(\nu)$ auf (ν = Summe der Zerfallszahlen).

Die durch Gleichung (51) bzw. (52) definierte scheinbare

molare Masse ist von der Anfangskonzentration des Polymerelektrolyten, also von dessen Konzentration vor Beginn der Sedimentation, abhängig. Von Stock und Plewinsky wurde der Vorschlag von Wales, Adler und van Holde folgendermaßen modifiziert /59/:

$$\frac{1}{M_{app}} = \frac{1}{M_{app}^{o}} + B\rho^{o}_{PX_z} \quad , \quad m^{*}_{BX} = \text{const.} \qquad (53)$$

bzw.

$$M_{app} = M_{app}^{o} - A\rho^{o}_{PX_z} \quad , \quad m^{*}_{BX} = \text{const.} \qquad (54)$$

$\rho\ (PX_z)$ = Anfangsmassenkonzentration des Polymerelektrolyten,

m_{BX} = Molalität des Fremdelektrolyten.

Dabei ist M_{app}^{o} der Grenzwert der scheinbaren molaren Masse für verschwindende Polymerelektrolytkonzentration. Dieser Grenzwert ist keinesfalls identisch mit dem wahren Wert der molaren Masse des Polymerelektrolyten (vgl.Gleichung (39)). Vielmehr konnten Lamm und Williams /60/ unter Vernachlässigung der Konzentrations- und Druckabhängigkeit der partiellen spezifischen Volumina, der Dichte und der Aktivitätskoeffizienten die folgende Beziehung herleiten:

$$M_{app}^{o} = M_{PX_z}\left[1 - \frac{z}{2}\,\frac{M_{BX}(1-\bar{v}_{BX}\rho)}{M_{PX_z}(1-\bar{v}_{PX_z}\rho)}\right], \qquad (55)$$

(z = Betrag der Ladungszahl eines Polymerelektrolyten vom Typ PX_z).

Bei unbekannten Polymerverbindungen muß zur Klärung der Versuchsdurchführung(z.B. Notwendigkeit der Anwesenheit eines niedermolekularen Fremdelektrolyten) sowie zur Auswahl des Auswertungsalgorithmuses die Frage geklärt werden,

ob es sich bei dieser Substanz um einen Elektrolyten oder aber um einen Nichtelektrolyten handelt. Im vorliegenden Fall konnte B. Rösel /61/ durch Leitfähigkeitsmessungen zeigen, daß der Uranylnitratkomplex in TBP/Dodecan undissoziiert vorliegt. Daraus folgt, daß zur Auswertung der Meßergebnisse die Gleichung (39) bzw. (42) herangezogen werden kann. Eine Auftragung von M_{app} gegen c_o liefert in diesem Fall also den wahren Wert der molaren Masse. Die Gegenwart eines Fremdelektrolyten ist bei diesen Versuchen nicht erforderlich.

3 Experimentelle Einzelheiten

3.1 Herstellung der Lösungen

3.1.1 Uranylnitrat-Wasser

Zur Herstellung der Lösungen wurde analysenreines Uranylnitrat (p.a.Qualität, Fa.E.Merck, Darmstadt) und bidestilliertes Wasser verwendet.
Der aufgrund der schwachen Hygroskopie des Salzes unterschiedliche Kristallwassergehalt des käuflichen $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ wurde im Exsikator über 35%iger Schwefelsäure nach Löwenstein /62/ genau eingestellt. Durch Entwässern über 97%iger Schwefelsäure hatte das Uranylnitrat im vorliegenden Fall eine Zusammensetzung von $UO_2(NO_3)_2 \cdot 1{,}99\ H_2O$.
Alle Lösungen des binären Systems (Tab.1) wurden durch direkte Einwaage des Salzes und des bidestillierten Wassers hergestellt und ihre so ermittelten Massenanteile mit Hilfe ihrer Dichten (Kap.3.2) auf die Stoffmengenkonzentration (Einheit: mol/l) umgerechnet. Der relative Fehler der Konzentrationangabe der Lösungen betrug: $\pm 5 \cdot 10^{-4}$.

3.1.2 Uranylnitrat-Salpetersäure-Wasser

Für die Herstellung der ternären Lösungen wurden die im Kapitel 3.1.1 beschriebenen Substanzen sowie Salpetersäure der Fa. E.Merck, Darmstadt verwendet.
Die Konzentrationen der Salpetersäure-Stammlösungen wurden mit NaOH und Methylrot als Indikator titrimetrisch bestimmt. Alle Meßlösungen wurden mit dem gleichen geeichten Kolben ($V=(49{,}638 \pm 0{,}005)$ ml) hergestellt.
Für die einzelnen Meßlösungen wurden unterschiedliche Massen an Uranylnitrat eingewogen. Danach erfolgte die Zugabe einer entsprechenden Masse an Salpetersäure, die innerhalb einer Meßreihe nicht geändert wurde. Anschließend wurde unter ständigem Rühren mit bidestilliertem

Wasser mit Hilfe eines Umlaufthermostaten (Fa. Colora, Lorch, Typ WK 4) bei (25 ± 0,01) °C temperiert. Der Konzentrationsbereich der hergestellten Lösungen ist in den Tabellen 6-8 angegeben. Relativer Fehler der Konzentrationsangabe der Lösungen: $\pm 5 \cdot 10^{-4}$.

3.1.3 Tributylphosphat-Dodecan

Als Ausgangsstoffe zur Herstellung der Meßlösungen dienten die Lösungsmittel Tributylphosphat und Dodecan. Sie sind im Handel erhältlich und besitzen p.a. Qualität (Fa.E.Merck, Darmstadt).
Die Bereitung der Meßlösungen erfolgte durch Einwägen unterschiedlicher Massen an Tributylphosphat und Dodecan. Mit den Ergebnissen von Dichtemessungen (Kap.3.2) konnten die Massenkonzentrationen an Tributylphosphat in Dodecan auf die Stoffmengenkonzentration (Einheit: mol/l) umgerechnet werden. Die Daten der Lösungen sind in Tabelle 2 aufgeführt.Der relative Fehler der Konzentrationsangabe für die Meßlösungen betrug: $\pm 1,5 \cdot 10^{-4}$.

3.1.4 Tributylphosphat-Dodecan-Salpetersäure

Zur Herstellung der Lösungen wurden Tributylphosphat, Dodecan (vgl. Kap.3.1.3) und Salpetersäure c = 1 mol/l (hergestellt aus Titrisol, p.a. Qualität, Fa.E.Merck, Darmstadt) verwendet.
Für die extraktionskinetischen Untersuchungen wurden verschiedene TBP/Dodecan Mischungen mit unterschiedlichem Gehalt hergestellt und mit Salpetersäure (c = 1 mol/l) gesättigt. Mit den Ergebnissen von Dichtemessungen (Kap.3.2) wurde die Stoffmengenkonzentration (Einheit: mol/l) des TBPs in Dodecan berechnet. Die ermittelten Werte sind in Tabelle 19 (Kap.5.2) zusammengefaßt. Der relative Fehler der Konzentrationsangabe der Lösungen betrug: $\pm 6 \cdot 10^{-4}$.

3.2. Bestimmung der Dichten

Die Dichtemessungen wurden bei den binären und ternären Lösungen (Kap.3.1) durchgeführt, um die Stoffmengenkonzentration aus den durch Einwaage der einzelnen Stoffe ermittelten Massenanteile berechnen zu können. Für die Molmassenbestimmungen des Uranylnitrat-Tributylphosphat-Komplexes in einer TBP-Dodecan-Mischung waren die Dichtemessungen außerdem zur Bestimmung des partiellen spezifischen Volumens des Uranylnitrats erforderlich.

Die Dichten der Lösungen wurden bei (25 ± 0,01) °C mit einem digitalen Meßgerät (DMA 02C der Fa. Virus KG) bestimmt. Das Gerät arbeitet unter Luftabschluß mit einem Präparatevolumen von 0,6 cm^3. Die Genauigkeit beträgt 10^{-6} g/cm^3. Das dem Meßgerät zugrundeliegende Verfahren beruht darauf, daß die Dichte der Lösung aus der Eigenfrequenzänderung eines Biegeschwingers ermittelt wird /63/. Hierbei wird die Resonanzfrequenz des Biegeschwingers im leeren und gefüllten Zustand verglichen /64/. Für die Eigenfrequenz f eines solchen Schwingungsgebildes gilt die Beziehung:

$$f = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{c^*}{m_0 + \rho \cdot V}} \quad . \tag{56}$$

Dabei ist:
c^* = Federkonstante,
m_o = Leermasse des Schwingers,
ρ = Dichte des Meßgutes,
V = Volumen des Meßgutes.

Für die Dichte ρ ergibt sich nach Umformung von Gleichung (56) folgender Ausdruck:

$$\rho = \frac{c^*}{4\pi^2 \cdot V}\ \frac{1}{f^2} - \frac{m_0}{V} \quad . \tag{57}$$

Durch Einführung der Apparatekonstanten

$$B = \frac{m_0}{V} \quad , \quad A = \frac{c^*}{4\pi^2 \cdot V} \qquad (58)$$

und unter Berücksichtigung, daß der Reziprokwert der Frequenz die Schwingungsdauer T darstellt, vereinfacht sich die Beziehung (57) zu:

$$\rho = AT^2 - B \quad . \qquad (59)$$

Die Apparatekonstanten werden aus Eichmessungen von Flüssigkeiten oder Gasen bekannter Dichten bestimmt. In der vorliegenden Arbeit wurde dafür Luft und bidestilliertes Wasser verwendet.

Die für die binären und ternären Lösungen nach Gleichung (59) bestimmten Dichten bzw. reziproken Werte bei (25,00 ± 0,01) °C sind in den Tabellen 1 bis 3 zusammengefaßt. In den Abbildungen 1 bis 3 ist der reziproke Wert der Dichten als Funktion des Massenanteils w_2 dargestellt. In allen hier untersuchten Systemen wird im Rahmen der experimentellen Genauigkeit eine lineare Abhängigkeit dieser Funktionen $1/\rho = f(w_2)$ beobachtet. Der lineare Verlauf zeigt außerdem, daß bei der Herstellung der Lösungsreihen keine signifikanten Fehler unterliefen.

Tabelle 1

Einzeldaten der wäßrigen Uranylnitratlösungen bei 25°C
w_2 = Massenanteil, ρ = Dichte, c_2 = Konzentration
(Index 2 kennzeichnet Uranylnitrat)

Lösung	$10^2 w_2$	$\frac{\rho}{g\ cm^{-3}}$	$\frac{10^2 c_2}{mol/l}$
1	0,155	0,998383	0,394
2	0,273	0,999335	0,693
3	0,390	1,000299	0,990
4	0,583	1,001981	1,482
5	0,692	1,002873	1,761
6	0,788	1,003631	2,007
7	1,571	1,010322	4,028
8	1,963	1,013724	5,050
9	2,041	1,014369	5,254
10	3,720	1,028761	9,712
11	4,769	1,038052	12,562
12	5,777	1,047341	15,352

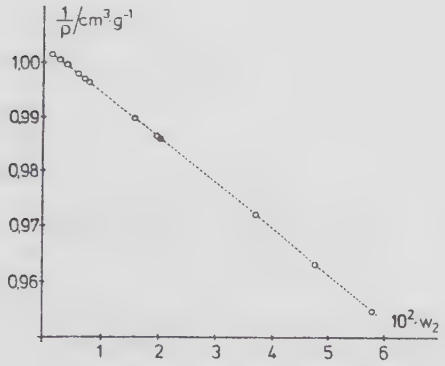

Abb. 1

Die Dichten wäßriger Uranylnitratlösungen als Funktion des Massenanteils w_2 von Uranylnitrat bei 25° C,
ρ = Dichte

Tabelle 2

Einzeldaten der Tributylphosphat/Dodecan-Mischungen bei 25° C

w_2 = Massenanteil, ρ = Dichte, c_2 = Konzentration (Index 2 kennzeichnet Tributylphosphat)

Lösung	w_2	$\frac{\rho}{g\ cm^{-3}}$	$\frac{c_2}{mol/l}$
1	0,2016	0,780609	0,591
2	0,2180	0,784202	0,642
3	0,3010	0,799652	0,904
4	0,3916	0,818018	1,203
5	0,4470	0,830585	1,394
6	0,5001	0,841246	1,580
7	0,5810	0,860208	1,877
8	0,5996	0,863939	1,945
9	0,6970	0,887727	2,323
10	0,8120	0,916416	2,794

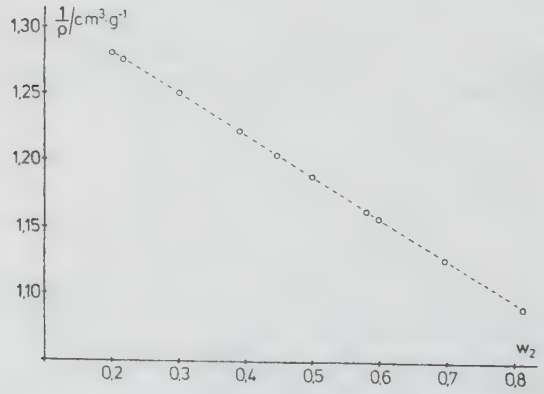

Abb. 2

Die Dichten der Tributylphosphat/Dodecan-Mischungen als Funktion des Massenanteils w_2 von Tributylphosphat bei 25° C, ρ = Dichte

Tabelle 3

Einzeldaten der Uranylnitrat-Tributylphosphat/ Dodecan-Lösungen bei 25° C (Massenanteil des Tributylphosphats 35%)

w_2 = Massenanteil, ρ = Dichte, c_2 = Konzentration (Index 2 kennzeichnet Uranylnitrat)

Lösung	$10^2 w_2$	$\frac{\rho}{g\ cm^{-3}}$	$\frac{10^2 c_2}{mol/l}$
1	0,398	0,801450	0,809
2	1,184	0,806672	2,424
3	1,957	0,811893	4,032
4	2,716	0,817171	5,632
5	3,441	0,822381	7,181
6	4,173	0,827304	8,760

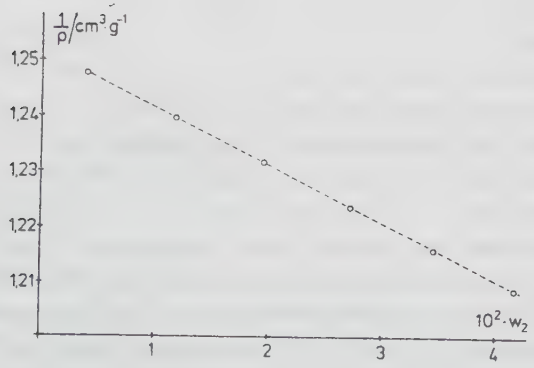

Abb. 3

Die Dichten der Uranylnitrat-Trubutylphosphat/Dodecan-Lösungen als Funktion des Massenanteils w_2 von Uranylnitrat (Massenanteil des Tributylphosphats 35%) bei 25°C, ρ = Dichte

3.3 Ermittlung des partiellen spezifischen Volumens

Für die Bestimmung der Molmasse des Uranylnitrat-Tributylphosphat-Komplexes in einer Tributylphosphat/Dodecan-Mischung, die mit Hilfe der analytischen Ultrazentrifuge durchgeführt wurde, ist das partielle spezifische Volumen des gelösten Stoffes erforderlich.
Die Ermittlung der partiellen spezifischen Volumina aus der Konzentrationsabhängigkeit der Dichte wird durch die Herleitung der folgenden Formeln beschrieben. Sie folgt im wesentlichen dem von Prigogine und Defay /65/ angegebenen Weg.
Betrachtet man das Volumen, das als extensive Größe eine homogene Funktion ersten Grades der Variablen m_1, m_2,...m_n darstellt, so gilt für eine binäre Lösung die folgende Beziehung:

$$V(T,p,k\cdot m_1,k\cdot m_2) = k\cdot V(T,p,m_1,m_2)\,. \qquad (60)$$

V = Volumen,
p = Druck,
T = Temperatur,
k = beliebige positive Zahl,
m_1 = Masse der Komponente 1 (Lösungsmittel),
m_2 = Masse der Komponente 2 (gelöster Stoff).

Die Gleichung besagt, daß bei der Temperatur T und dem Druck p km_1 Massen der Komponente 1 und km_2 Massen der Komponente 2 ein Volumen kV einnehmen. Die Anwendung des Eulerschen Satzes /66/ für homogene Funktionen und die Differentiation nach k ergibt für k = 1 (binäre Lösung):

$$V(T,p,m_1,m_2) = m_1\left(\frac{\partial V}{\partial m_1}\right)_{T,p,m_2} + m_2\left(\frac{\partial V}{\partial m_2}\right)_{T,p,m_1}. \qquad (61)$$

Die Größe

$$\left(\frac{\partial V}{\partial m_i}\right)_{T,p,m_j \neq m_i} = \tilde{v}_i \qquad i=1;2;3. \qquad (62)$$

wird bekanntlich das partielle spezifische Volumen genannt. Die Gleichung (61) zeigt, daß sich das Volumen der Lösung additiv aus dem Produkt der Masse und dem entsprechenden partiellen spezifischen Volumen zusammensetzt. Mit den Beziehungen (61) und (62) erhält man:

$$V = m_1\tilde{v}_1 + m_2\tilde{v}_2 \quad . \qquad (63)$$

Mit $m_1 = m - m_2$ und $V = m/\rho$ folgt aus Gleichung (63):

$$\frac{1}{\rho} = \tilde{v}_1 + (\tilde{v}_2 - \tilde{v}_1)\, w_2 \quad . \qquad (64)$$

Hierbei bedeuten:

ρ = Dichte der Lösung,
w_2 = Massenanteil des Stoffes 2.

Wird das partielle spezifische Volumen des Lösungsmittels als konzentrationsunabhängig angenommen, dann ist $\tilde{v}_2$ in Gleichung (64) nur das scheinbare partielle spezifische Volumen des gelösten Stoffes.
Abbildung 3 (Kap.3.2) zeigt die bei 25°C ermittelten Dichten des Uranylnitrats in einer TBP/Dodecan-Mischung mit einem TBP-Massenanteil von 35 % als Funktion des Massenanteils w_2 des Aktinidensalzes. Aus der Steigung der erhaltenen Geraden $1/\rho = 1/\rho\ (w_2)$ wurde mit Hilfe von Gleichung (65) das scheinbare partielle spezifische Volumen $\tilde{v}_2$ der gelösten Komponente 2 bestimmt.

$$\frac{\partial\left(1/\rho\right)}{\partial w_2} = \tilde{v}_2 - \tilde{v}_1 \qquad (65)$$

Als Ergebnis wurde für das scheinbare partielle spezifische Volumen des Uranylnitrats in einer TBP/Dodecan-Mischung mit einem TBP-Massenanteil von 35% bei (25 ± 0,01) °C ein Wert von $\bar{v}_2 = 0{,}214\ cm^3\ g^{-1}$ erhalten.

3.4 Die analytische Ultrazentrifuge

3.4.1 Prinzipieller Aufbau

Die Messungen zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten in binären und ternären Systemen, die Molmassebestimmungen sowie die Untersuchungen der Stoffaustausch- und Kopplungsvorgänge wurden mit einer analytischen Ultrazentrifuge (Modell E der Fa.Beckman Instruments) durchgeführt.
Das Kernstück dieser Anlage sind Rotoren mit 2 bis 8 Bohrungen, in denen sich die analytischen Meßzellen mit den zu untersuchenden Probelösungen und eine als Gegengewicht dienende Ausgleichszelle befinden. Mit Hilfe einer elektronischen Kontrolleinheit können Versuche bei Rotorfrequenzen zwischen 1000 und 68000 min^{-1} durchgeführt werden. Bei höheren Rotorfrequenzen (ab 10000 min^{-1}) wird zur Vermeidung der Luftreibung die Vakuumkammer des Rotors evakuiert. Die Vorgänge, die während der Zentrifugation in den Meßzellen ablaufen, können mit 3 verschiedenen optischen Systemen verfolgt werden: der Schlierenoptik, der Interferenzoptik und der Absorptionsoptik.
Mit Hilfe des photoelektrischen Scanners der Absorptionsoptik können die Vorgänge kontinuierlich in einem bestimmten Zeitintervall oder diskontinuierlich zu ganz bestimmten Zeitpunkten mittels eines Externschreibers auf-

gezeichnet werden. Als Lichtquelle werden die in der Spektroskopie üblichen Lampen sowie ein Argon-Laser eingesetzt.

3.4.2 Die Schlierenoptik

Die Schlierenoptik liefert bekanntlich als Meßgröße den Brechungsindexgradienten dn/dr als Funktion des Radius r.
Sie ist besonders gut geeignet für Diffusionsuntersuchungen größerer Stoffmengenkonzentrationen ($c \geq 1 \cdot 10^{-2}$ mol l^{-1}) in binären Systemen wie $UO_2(NO_3)_2$ in H_2O (vgl.Kap.5.1.1). Hierbei gilt als obere Grenzkonzentration die Sättigungskonzentration der gelösten Verbindung.
Für ternäre Lösungen wie $UO_2(NO_3)_2$ - HNO_3 - H_2O können mit der Schlierenoptik wie auch mit den anderen optischen Systemen der analytischen Ultrazentrifuge scheinbare Diffusionskoeffizienten bestimmt werden (vgl.Kap.2.1.1.2), da zur Auswertung der Meßergebnisse eine vereinfachte Formel herangezogen wird (vgl. Kap.4.1.1).
Zur Lichterzeugung diente eine Hg-Hochdrucklampe (General Electric Company, Modell AH-6) mit einer Wellenlänge 546,1nm (Verwendung des Wrattenfilters Nr. 77 A).

3.4.3 Die Absorptionsoptik und der photoelektrische Scanner

Die Absorptionsoptik liefert mit Hilfe des photoelektrischen Scanners /67/ als Meßgröße die Extinktion als Funktion des Radius r. Die Extinktion ist unter der Voraussetzung, daß das Lambert - Beer'sche Gesetz gilt, proportional der Konzentration. Eine numerische Auswer-

tung ist im Kapitel 4.2.1 ausführlich beschrieben. Die Absorptionsoptik kann zur Ermittlung von Transportvorgängen in binären und ternären Lösungen ververwendet werden.

Es lassen sich in ternären Systemen z.B. ($UO_2(NO_3)_2$-HNO_3-H_2O) die scheinbaren Diffusionskoeffizienten bestimmen (vgl. Kap.2.1.1.1 bzw. 2.1.1.2). Die Bedingung ist jedoch, daß das interessierende Kation des Aktinidensalzes in einem anderen Spektralbereich absorbiert, als die noch in der Lösung verbleibenden Ionen. Außerdem darf der Extinktionskoeffizient des interessierenden Kations keine Funktion der Konzentration anderer Bestandteile sein. Im Gegensatz zur Schlierenoptik, die nur für größere Stoffmengenkonzentrationen gut geeignet ist (vgl. Kap.3.4.2), kann mit der Absorptionsoptik bei Konzentrationen $c < 1 \cdot 10^{-2}$ $mol \cdot l^{-1}$ gemessen werden.

Bei der Messung verwendet man getriggertes Licht, um eine ungleiche Beleuchtung infolge der Zellrotation zu vermeiden. So kann bei jeder Rotationsgeschwindigkeit gemessen werden, und man erhält eine kompensierte Basislinie.
Das Abtastsystem besteht aus einem Photomultiplier (Scanner), der in jede Position des Strahlenganges gefahren werden kann und jeden lichtelektrischen Impuls registriert, sowie einem Verstärker und Schreiber.
Die Abbildung 4 zeigt auf Seite 47 den Verlauf der aufgenommenen Spannungsimpulse am Ausgang des Photomultipliers in Abhängigkeit von der Abtastzeit während einer Rotorumdrehung /68/. Diese sind direkt proportional zur durchgelassenen Lichtmenge nach dem passieren der Meß- und Referenzzelle. Wenn die Lösung in Sektor A und das Lösungsmittel in Sektor B ist, wird aufgrund der unterschiedlichen Absorption des Lichtes die Amplitude von Impuls A kleiner als von Impuls B sein. Die Ziffern eins bis neun geben das An- und Abschwellen der

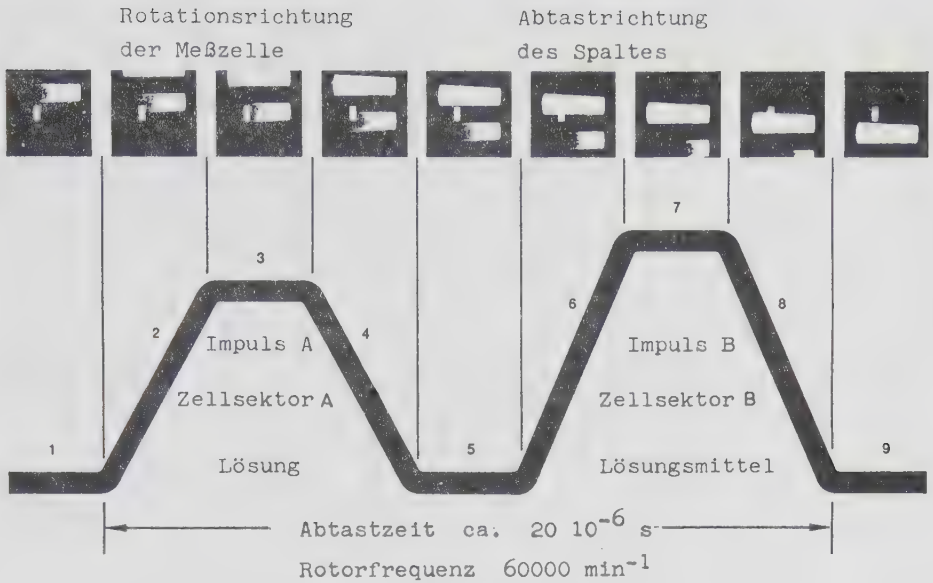

Abb. 4

Die Zeitsequenz des Ausgangssignales des Photomultipliers bei einer Doppelsektorzelle während einer Rotorumdrehung

Impulsamplitude während einer Rotorumdrehung wieder. Bei einer mittleren Abtastgeschwindigkeit (scan speed) fährt der Spalt des Photomultipliereinganges in ca. einer Minute den gesamten Zellbereich durch. Hierfür werden je nach Rotorgeschwindigkeit 100 bis 1000 Umdrehungen des Rotors benötigt.

3.4.4 Die Meßzellen

Eine analytische Meßzelle /69/ besteht aus einem Mittelstück, in welches zur Aufnahme der Lösungen Küvettensektoren eingefräst sind. Das Mittelstück ist durch zwei in geeigneten Haltern fixierte Fenster beidseitig dicht verschlossen. Diese Anordnung befindet sich in einem zylinderartigen Gehäuse, die in eine dafür vorgesehenen Bohrungen des Rotors paßt.
Für die unterschiedlichen Versuchsdurchführungen (Diffusion, Molmassebestimmung, Stoffaustausch) sind verschiedene Zellmittelstücke erforderlich. Sie bilden somit das Kernstück einer jeden analytischen Meßzelle. Ihr Werkstoff muß außerdem resistent gegen aggressive Lösungen wie z.B. Salpetersäure sein. Die Meßzellenfenster bestehen entweder aus Kieselglas oder aus Saphir, sind plan geschliffen und zeigen somit bei der gemessenen Wellenlänge keine Eigenabsorption.
Als Gegengewicht für die Meßzelle ist eine Referenzzelle annähernd gleicher Masse erforderlich, die sich in Bezug auf die Rotationsachse in einer gegenüber liegenden Bohrung befindet. Diese Ausgleichszelle weist zusätzlich Referenzspalten zur Lokalisierung der Ortskoordinate auf.

Für die Diffusionsmessungen wurde eine modifizierte Doppelsektorzelle mit einem Mittelstück aus Voltatef (Trifluormonochlorpolyäthylen) verwendet. Die bei-

den Küvettensektoren sind durch zwei V-förmig in die Stirnseite des Mittelsteges eingravierte Kapillarkanäle verbunden. Beide Kapillaren müssen so dimensioniert sein, daß ohne Zentrifugalfeld kein Durchfluß der Flüssigkeiten auftritt. Die zweite Bohrung dient nur zum Druckausgleich zwischen beiden Sektoren.

Bei den Diffusionsmessungen mit dem organischen Lösungsmittelgemisch TBP/Dodecan mußten Doppelsektormittelstücke aus Aluminium eingesetzt werden, da die Verwendung von Kunststoffdoppelsektormittelstücken bei der Überschichtung Verwirbelungen in den Lösungen verursachte. Dies ist darauf zurückzuführen, daß das Lösungsmittelgemisch TBP/Dodecan die Oberfläche des Kunststoffes benetzt.

Für die Stoffaustausch- bzw. Kopplungsuntersuchungen mußte zur Lösung dieses Problems ein neues Zellmittelstück entwickelt werden. Es besteht aus zwei Sektoren A und B und einem darüberliegenden Reservoir C, welches zur Aufnahme der Lösung für die Überschichtung dient. Das Reservoir C ist durch eine Kapillare mit nur einem Sektor B, in dem die Überschichtung der Lösungen stattfindet, verbunden. In einem zweiten Sektor A befindet sich die Vergleichslösung, die für Kopplungsuntersuchungen mit der Absorptionsoptik unumgänglich ist. Anhand der folgenden schematischen Darstellung soll das Gesagte verdeutlicht werden:

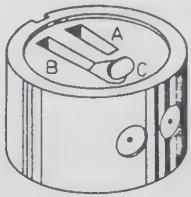

Abb. 5

Schematische Zeichnung des neuentwickelten Zellmittelstückes für die Stoffaustausch- und Kopplungsuntersuchungen

In Abbildung 6 ist ein Standard-Doppelsektormittelstück, welches für die Diffusionsmessungen verwendet wurde, dargestellt. Hierbei dient der Sektor B zur Aufnahme des Lösungsmittels, das unter Einfluß des Zentrifugalfeldes die in Sektor A befindliche Meßlösung überschichtet.

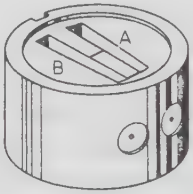

Abb. 6

Schematische Zeichnung des Standard-Doppelsektormittelstückes für Diffusionsmessungen

3.4.5 Ultrazentrifugenmessungen

Mit Hilfe der in Kapitel 3.4 beschriebenen analytischen Ultrazentrifuge wurden alle Diffusionskoeffizienten in binären bzw. ternären Systemen bestimmt, sowie Stoffaustausch- und Kopplungsvorgänge untersucht. Die Versuche wurden bei einer Rotorfrequenz von 5200 min^{-1} mit evakuierter Rotorkammer durchgeführt. Zusätzlich wurden Molmassebestimmungen bei einer Rotorfrequenz von 22000 min^{-1} vorgenommen. Die Versuchstemperatur betrug bei allen Versuchen $(25 \pm 0{,}2)^{\circ}C$.

Für die Diffusionsmessungen wurde eine in einem Zweikanal-Rotor fixierte Standard-Doppelsektorzelle (Kap.3.4.4) verwendet. In je einem der beiden Küvettensektoren, die mittels zweier Kapillaren verbunden sind, befindet sich die Lösung und das Lösungsmittel. Beim Versuchsablauf wandert nun das Lösungsmittel durch eine der beiden Kapillaren in den Sektor der Lösung und überschichtet diese.

Um Verwirbelungen bei der Überschichtung zu vermeiden, wurde die Oberfläche der binären und ternären Elektrolytlösungen in ihrem Sektor mit einem Tropfen Öl versehen. Bei den Nichtelektrolyten (Dodecan, TBP) wurden diese Schwierigkeiten durch den Einsatz entsprechender Zellmittelstücke aus Aluminium (Kapitel 3.4.4)beseitigt.

Die Bilder der Schlierenoptik wurden auf Photoplatten (Kodak metallographic plates) im zeitlichen Abstand von einer Minute aufgenommen. Bei jedem Versuch wurden zehn Aufnahmen gemacht. Die erhaltenen Photogramme wurden mit etwa zwölffacher Vergrößerung auf Papier übertragen und zur Ermittlung der Diffusionskoeffizienten (Kap.4.1.1) weiter ausgewertet. Für die Diffusionsmessungen mit der Absorptionsoptik reichte im Mittel eine maximale Meßdauer von 20 Minuten aus. Mit dem Einbau eines photoelektrischen Scanners mit nachgeschalteter elektronischer Verstärkung wurde eine Meßkurve erhalten, die die Extinktion in Abhängigkeit von der Meßzeit und einer Ortskoordinate darstellte. Aus der Meßgröße der Extinktion, die proportional zur Konzentration ist (Kap. 4.1.2),konnten die Diffusionskoeffizienten bestimmt werden.

Für die Stoffaustausch- und Kopplungsuntersuchungen wurde das in der Abbildung 5 dargestellte Zellmittelstück verwendet.

Bei den Kopplungsvorgängen enthielt die Vergleichslösung und die Meßlösung die gleiche Konzentration an Uranylnitrat in Wasser. Im Reservoir befand sich Salpetersäure, die beim Versuchsablauf die Meßlösung überschichtete. Die Messungen wurden mit der Absorptionsoptik durchgeführt und nach 10 Minuten Meßdauer beendet, da keine Änderung im Konzentrationsprofil beobachtet werden konnte. Genauere Einzelheiten dazu sind im Kapitel 5.1.2 beschrieben.

Für die Durchführung der Stoffaustauschuntersuchungen des Uranylnitrats in verschiedenen TBP/Dodecan-Mischungen (vgl.

Kap. 5.2) wurde das bereits im Kapitel 3.4.4 erwähnte und in Abbildung 5 dargestellte neuentwickelte Zellmittelstück /70/ verwendet.
Die folgende Abbildung 7 zeigt die gefüllten Sektoren und des Reservoirs des neuentwickelten Zellmittelstückes zur Untersuchung des Stoffaustausches des Uranylnitrats aus wäßriger Salpetersäure (b) in eine TBP/Dodecan Mischung(a) nach der Überschichtung. Die Überschichtung der anorganischen Lösung (b) mit der organischen Lösung (a) erfolgte unter dem Einfluß des Zentrifugalfeldes.

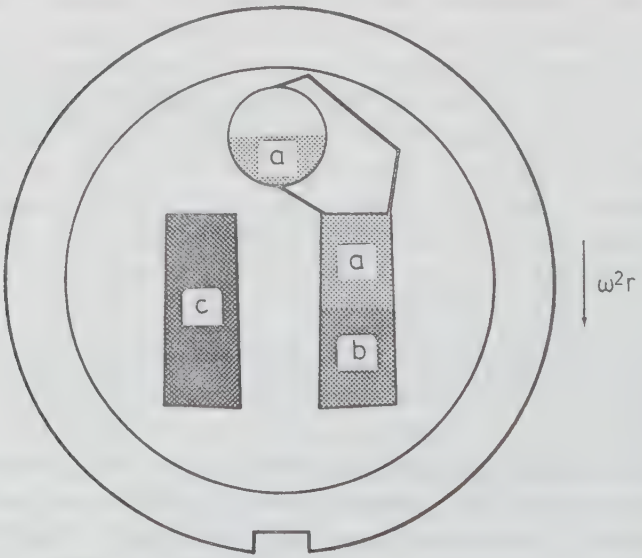

Abb. 7
Füllung des neuentwickelten Zellmittelstückes zur Untersuchung der Stoffaustauschkinetik mit der Schlieren- und Absorptionsoptik

Bei den Aufnahmen des Stoffaustausches des Uranylnitrats werden die Konzentrationsänderungen in beiden Phasen mit Hilfe der Schlieren- und Absorptionsoptik direkt verfolgt. Es konnte deshalb der Sektor zur Aufnahme der Vergleichslösung (c) beliebig (in diesem Fall Salpetersäure) aufgefüllt werden.

Es wurden 5 Aufnahmen im Abstand von 2 bzw. 3 Minuten mit Hilfe der Schlierenoptik auf Photoplatten aufgenommen, mit zwölffacher Vergrößerung auf Papier übertragen und für die Berechnung des Stofftransportes des Uranylnitrats in beiden Phasen ausgewertet.

Die Aufnahmen zur Bestimmung des Stoffaustausches mit der Absorptionsoptik wurden unter Zuhilfenahme des photoelektrischen Scanners (vgl. Kap.3.4.3) aufgenommen. Die erhaltenen Konzentrationsprofile wurden von einem Externschreiber bei verschiedenen Zeiten bis zum Gleichgewicht aufgezeichnet.

Die Auswertung der Aufnahmen beider optischer Systeme sind in den Kapiteln 4.2.1 und 4.2.2 beschrieben.

Bei den Molmassebestimmungen wurde ebenfalls die Absorptionsoptik eingesetzt. Hierzu wurde ein Sechskanal-Rotor verwendet, mit dem 5 Lösungspaare, bestehend aus Meß- und Vergleichslösung, gleichzeitig untersucht werden konnten. Als Meßzellen wurden 1,2 cm hohe Doppelsektorzellen mit Saphirfenstern verwendet. Die Laufzeit bis zur Erreichung des Sedimentationsgleichgewichtes lag bei 2 Tagen. Um den Gleichgewichtszustand mit Sicherheit zu erreichen, wurden die Lösungen am 3. Tag nach dem Start vermessen. Die Auswertung der Versuchsergebnisse ist in Kapitel 4.3 beschrieben.

4. Auswertung der Messungen

4.1 Ermittlung der Diffusionskoeffizienten

Die Berechnung der Diffusionskoeffizienten (binäre Systeme) und der scheinbaren Diffusionskoeffizienten (ternäre Systeme) aus Ultrazentrifugenmessungen wurde mit Hilfe des zweiten Fickschen Gesetzes für ein binäres System durchgeführt (vgl. Kap.2.1.1).
Bekanntlich erhält man als Lösung des zweiten Fickschen Gesetzes, das für ein binäres System gilt, die folgende Beziehung (vgl.Kap.2.1.1):

$$c_2 = \frac{c_o}{2}\left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^y \exp - (y^2 dy)\right) , \qquad (15)$$

$$y = \frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}} , \qquad (16)$$

c_o = Anfangskonzentration des gelösten Stoffes 2.

Die folgende graphische Darstellung zeigt mögliche Lösungen dieses Fehlerintegrals zu verschiedenen Zeiten /71/:

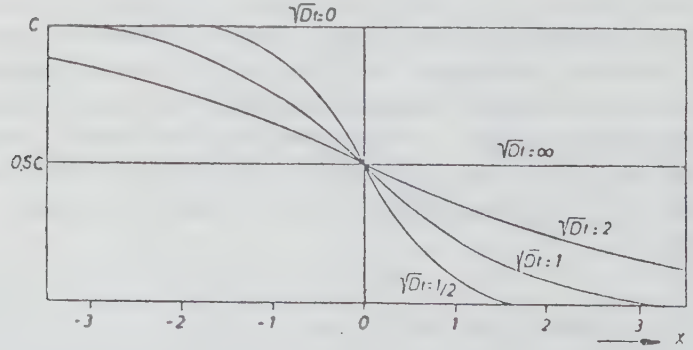

Abb.8

Legende zur Abbildung 8 auf S. 55

Legende zur Abbildung 8 auf S. 54

Lösungen des Fehlerintegrals der Form (15) mit folgenden Anfangsbedingungen:

$c_2 = c = c_o$ für $x < 0$ für $t = 0$
$c_2 = c = 0$ für $x > 0$

Solche Abbildungen werden durch Messungen mit dem photoelektrischen Scanner der Absorptionsoptik bei Diffusionsmessungen erhalten. Die Darstellung zeigt außerdem, daß nur an der Stelle x = 0 die Konzentration zeitlich konstant und gleich $c_o/2 = c$ ist. Es ist deshalb zweckmäßig die Auswertung mit den verschiedenen optischen Systemen an der Stelle x = 0 durchzuführen, da die Diffusionskoeffizienten konzentrationsabhängig sind.

Gleichung (15) muß somit nach x differenziert und an der Stelle x = 0 betrachtet werden. Man erhält dann die folgende mathematische Beziehung

$$\left(\frac{\partial c_2}{\partial x}\right)_{x=0} = -\frac{c_0}{2\sqrt{\pi \cdot D \cdot t}}, \qquad (66)$$

welche die Grundlage für die Auswertung der Schlieren- und Absorptionsmessungen bildet.
Für die Ueberschichtungsversuche des ternären Systems in der Ultrazentrifuge werden die Zellen nach folgendem Schema gefüllt:

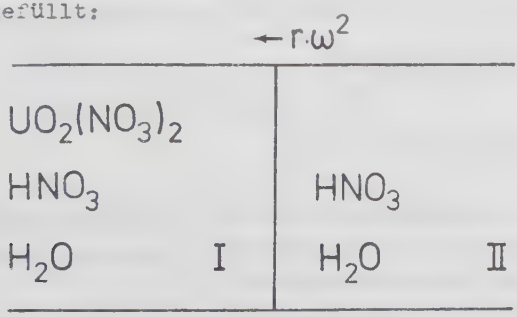

Abb. 9
Füllung der Meßzellen bei Versuchen zur Bestimmung von scheinbaren Diffusionskoeffizienten

Zweckmäßigerweise werden die Versuche zur Bestimmung der scheinbaren Diffusionskoeffizienten so durchgeführt, daß vor Beginn der Überschichtung der Lösungen die HNO_3-Konzentration im Kompartment I (ternäre Lösung) gleich der im Kompartment II (binäre Vergleichslösung) ist.

Die Meßzeit t läßt sich beim Beginn des eigentlichen Überschichtungsvorganges nur relativ ungenau ermitteln, so daß die Gleichung (66) nicht direkt zur Analyse der Meßdaten herangezogen werden kann. Zur Lösung dieses Problems trägt man

$$\left[\frac{c_0}{\left(\frac{\partial c_2}{\partial x}\right)}\right]^2$$

gegen die Meßzeit t graphisch auf und ermittelt aus der Steigung der Geraden

$$\left[\frac{c_0}{\left(\frac{\partial c_2}{\partial x}\right)}\right]^2 = 4\cdot\pi\cdot D\cdot t + b \qquad (67)$$

den Koeffizienten D.

In der vorliegenden Arbeit wurden Schlieren- und Absorptionsmessungen durchgeführt, aus denen $(\partial c_2/\partial x)_{x=0}$ bestimmt wird.

4.1.1 Schlierenmessungen

Bei den Schlierenmessungen wird der Konzentrationsverlauf indirekt durch Messung des Brechungsindexgradienten dn/dr erhalten /72/.

Hierbei ist

n = Brechungsindex,
$x \neq r$ Radius*.

Es können somit die in der Gleichung (67) auftretenden Größen c_o bzw. $(\partial c_2/\partial x)_{x=0}$ durch den Brechungsindexgradienten ersetzt werden.

Für den Brechungsindexgradienten eines binären Systems gilt:

$$\frac{\partial n}{\partial r} = \frac{\partial n}{\partial c} \cdot \frac{\partial c}{\partial r} . \qquad (68)$$

Für ein ternäres System wie $UO_2(NO_3)_2$-HNO_3-H_2O setzt sich der Brechungsindexgradient wie folgt zusammen:

$$\frac{\partial n}{\partial r} = \left(\frac{\partial n}{\partial c(HNO_3)}\right)\left(\frac{\partial c(HNO_3)}{\partial r}\right) + \qquad (69)$$

$$\left(\frac{\partial n}{\partial c(UO_2[NO_3]_2)}\right)\left(\frac{\partial c(UO_2[NO_3]_2)}{\partial r}\right) .$$

---

* Ortskoordinate x = Koordinatenursprung am Ort der Überschichtung
Radius r = Koordinatenursprung beim Drehmittelpunkt des Rotors der analytischen Ultrazentrifuge
daraus folgt: $r \neq x$ aber $/dr/ = /dx/$

Die Größe $\partial n/\partial c$ heißt Brechungsindexinkrement.

Die Schlierenoptik liefert also bei einem Mehrkomponentensystem nur einen Brechungsindexgradienten der die Konzentrationsänderung aller gelösten Substanzen berücksichtigt (vgl.Gl.82). Da das Brechungsindexinkrement der Salpetersäure (R = 178 l/mol)* gegenüber dem Brechungsindexinkrement des Uranylnitrats (R= 969 l/mol)* um das Sechsfache kleiner ist, wurde die Auswertung der Meßergebnisse dieses Systems mit Gleichung (66), die für ein binäres System gilt, durchgeführt. Auf den hierdurch bei der Auswertung verursachten systematischen Fehler wird ausführlich im Kapitel 5.1.5 eingegangen.

Mit der Beziehung (68) erhält man für $(\partial c_2/\partial x)_{x=0}$:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial r}\right)_{x=0} = \frac{1}{\partial n/\partial c} H_{max} \qquad (70)$$

wobei

$$H_{max} = \left(\frac{\partial n}{\partial r}\right)_{x=0} \qquad (71)$$

ist.

Auch bei den Elektrolytlösungen wird die Konzentrationsabhängigkeit von n durch die folgende Gleichung beschrieben:

$$n = n_0 + \frac{\partial n}{\partial c} c \,. \qquad (72)$$

n = Brechungsindex der Lösung,
n_0 = Brechungsindex des reinen Lösungsmittels.

---

* $R = \frac{\partial n}{\partial c} \frac{a}{\lambda}$

a = Länge der Zelle
λ = Wellenlänge

Die Anfangskonzentration c_o kann mit Hilfe der folgenden Gleichung aus den Schlierendiagrammen bestimmt werden:

$$c_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial c}{\partial r}\, dr \quad . \tag{73}$$

Unter Verwendung der Gleichung (71) erhält man:

$$c_0 = \frac{1}{\partial n / \partial c} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial n}{\partial r}\, dr = \frac{1}{\partial n / \partial c}\, A \quad , \tag{74}$$

$$A = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial n}{\partial r}\, dr \quad . \tag{75}$$

Die Fläche des Integrals A kann aus Schlierenmessungen unmittelbar mit Hilfe eines Planimeters erhalten werden. Durch Umformen der Gleichung (67) unter der Verwendung der Beziehungen (71) und (74) erhält man eine Funktion (76), aus deren Steigung direkt der Diffusionskoeffizient berechnet wird /72/:

$$\left(\frac{A}{H_{max}}\right)^2 = 4 \cdot \pi \cdot D \cdot t + b \quad . \tag{76}$$

In der folgenden Abbildung 10 ist ein Beispiel für das System Uranylnitrat-Wasser dargestellt, deren numerische Werte mit Hilfe der Gleichung (76) bestimmt wurden. Die erforderlichen Daten wurden durch Auswertung der Schlierenaufnahmen ermittelt.

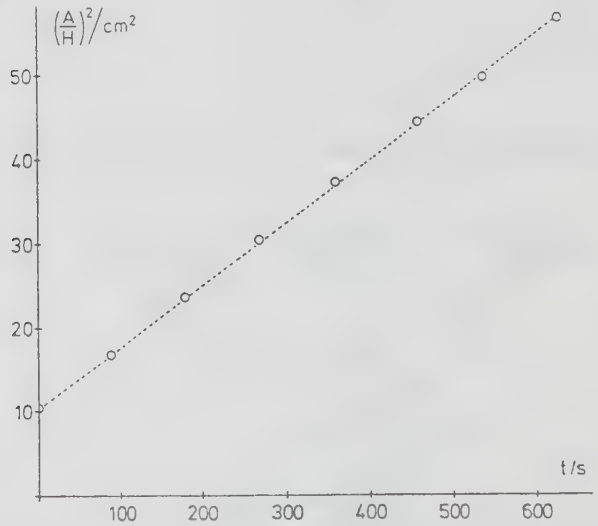

Abb.10
Schlierenoptische Bestimmung des Diffusionskoeffizienten von Uranylnitrat im System Uranylnitrat-Wasser bei einer Konzentration von $c = 2{,}014 \cdot 10^{-2}$ mol l^{-1}

4.1.2 Absorptionsmessungen

Bei den Absorptionsmessungen wird $(\partial c_2/\partial x)_{x=0}$ bzw. c_o wie folgt ermittelt:
Die Absorptionsoptik der analytischen Ultrazentrifuge liefert als Meßgröße nicht direkt die Extinktion E als Funktion des Radius r, da der Verstärker des Scanners nicht linear arbeitet (siehe Abb.11).

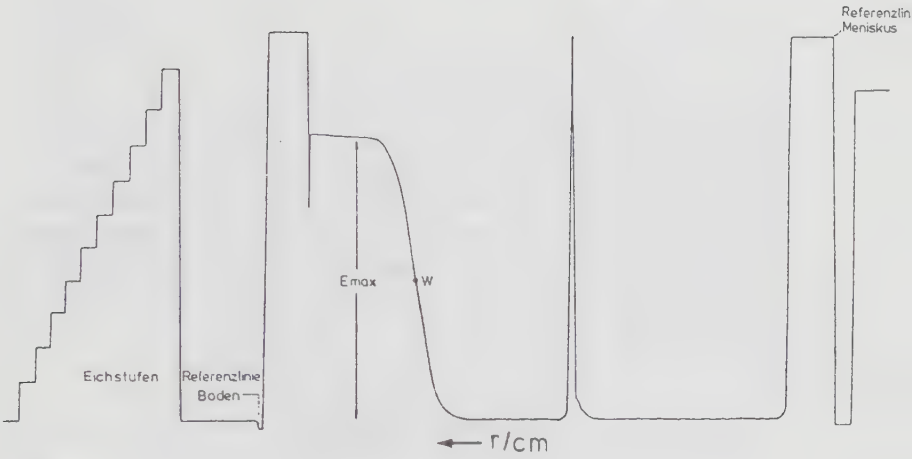

Abb.11
Eine vollständige, experimentelle Scanneraufnahme einer Absorptionsmessung von Diffusionsvorgängen mit einer analytischen Ultrazentrifuge.

Aufgrund der Nichtlinearität des Scannerverstärkers müssen zu Beginn einer Messung Eichstufen (calibration steps) aufgezeichnet werden. Diese Eichstufen sind uneinheitlich in ihrer Größe., d.h. zu einer vorgegebenen Extinktionsdifferenz $E = E_2 - E_1 = 0{,}2$ (Lösung - Lösungsmittel) gehören je nach den Werten E_2 bzw. E_1 unterschiedliche Differenzen des Schreiberausschlages. Um die Extinktion aus den gemessenen Werten des Schreiberausschlages berechnen zu können, müssen die Eichstufen ausgemessen werden. Die Bestimmung der gesuchten Extinktion aus den gemessenen Daten des Schreiberausschlages erfolgt numerisch mit Hilfe der Newton-Näherung. Es wurden Polynome /73/ ohne absolutes Glied - beim Extinktionsunterschied Null findet auch kein Schreiberausschlag statt - verwendet.

$$y = a_1 \Delta E + a_2 \Delta E^2 + \cdots\cdots + a_n \Delta E^n \qquad (77)$$

y = Schreiberausschlag,

E = Extinktion,

n = Grad des Polynoms (hier: $n = 5$).

Die gesuchten Koeffizienten a_1 bis a_5 wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt. Nach Ermittlung dieser Koeffizienten muß für jeden gemessenen Wert des Schreiberaufschlages y_i die Extinktion E_i berechnet werden. Diese Rechnungen wurden mit Hilfe von Newton-Näherungen durchgeführt. Der verbesserte Wert für E_2 lautet dann:

$$E_2 = E_1 - \frac{y(E_1)}{y'(E_1)} \quad . \tag{78}$$

Im vorliegenden Fall kann die Gültigkeit des Lambert-Beer'schen Gesetzes vorausgesetzt werden. Somit gilt:

$$E \sim c_2 \quad . \tag{79}$$

Aus Gleichung (66) folgt dann:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial r}\right)_{x=0} = - \frac{E_0}{2\sqrt{\pi \cdot D \cdot t}} \quad . \tag{80}$$

Berücksichtigt man den Fehler der Meßzeit t der Gleichung (80), so ergibt sich die folgende mathematische Beziehung (vgl. Gleichung (67)):

$$z_1 = \left[\frac{E_0}{\left(\partial E / \partial r\right)_{x=0}}\right]^2 = 4 \cdot \pi \cdot D \cdot t + b \quad . \tag{81}$$

Hierbei ist: $E_{max} = E_o$ Extinktion bei der Konzentration $c_o /2$.

Trägt man die Funktion z_1 gegen die Zeit t auf, so erhält man eine Gerade, aus deren Steigung sich der Diffusionskoeffizient D (analog zu den Schlierenmessungen) bestimmen läßt. Die Abbildung 12 zeigt ein solches Diagramm zur Bestimmung von D im binären System $UO_2(NO_3)_2$-H_2O.

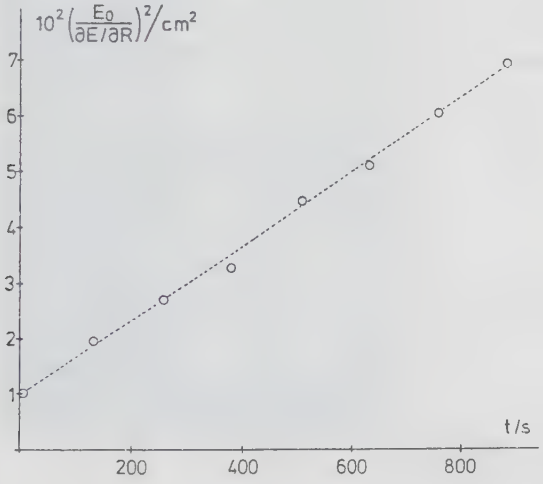

Abb. 12
Absorptionsoptische Ermittlung des Diffusionskoeffizienten von Uranylnitrat im System Uranylnitrat-Wasser bei einer Konzentration von $c = 0{,}495 \cdot 10^{-2}$ mol l^{-1}

Fehler bei der Bestimmung des Beginns der Überschichtung bewirken nur eine Parallelverschiebung der Geraden (81). Die Steigung der Geraden wird dadurch nicht beeinträchtigt.

4.2 Ermittlung des Konzentrationsprofils und des scheinbaren Verteilungskoeffizienten von Uranylnitrat im zweiphasigen System Salpetersäure-Wasser//Tributylphosphat/Dodecan

4.2.1 Schlierenmessungen

Die Schlierenoptik liefert bekanntlich als Meßgröße den Brechungsindexgradienten dn/dr als Funktion des Radius r. Sie gibt bei einem Mehrkomponentensystem - wie im Kapitel 3.4.2 bereits beschrieben - nur die Summe aller auftretenden Konzentrationsänderungen wieder. Es gilt somit

$$\frac{\partial n}{\partial r} = f(r) \tag{82}$$

bzw. für das hier vorliegende Mehrkomponentensystem

$$\frac{\partial n}{\partial r} = \left(\frac{\partial n}{\partial c(HNO_3)}\right)\left(\frac{\partial c(HNO_3)}{\partial r}\right) + \tag{69}$$

$$\left(\frac{\partial n}{\partial c(UO_2[NO_3]_2)}\right)\left(\frac{\partial c(UO_2[NO_3]_2)}{\partial r}\right)$$

Weitere Einzelheiten dazu wurden bereits im Kapitel 4.1.1 beschrieben.

Ein Schlierendiagramm eines Extraktionsversuches zeigt die Abbildung 13.

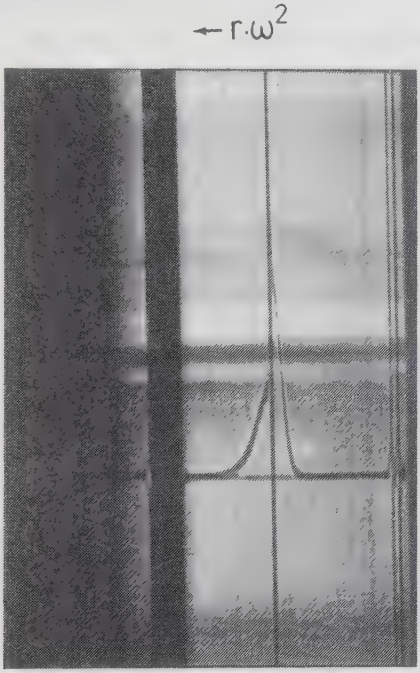

Abb. 13
Eine vollständige experimentelle Aufnahme einer Schlierenmessung von Transportvorgängen mit einer analytischen Ultrazentrifuge.

In diesem Diagramm befindet sich rechts von der Phasengrenze ($x = 0$, vgl. Fußnote auf Seite 57) die organische, links davon die anorganische Phase.

Um aus diesen Schlierendiagrammen Konzentrationsprofile berechnen zu können, mußte für jede Phase $\partial n/\partial c$ bestimmt werden. Diese Größe, die ebenfalls aus Schlieren-

messungen mit der analytischen Ultrazentrifuge zugänglich ist (vgl.Kap.4.1.1), wurde für beide Phasen als Konzentrationsunabhängig angenommen. Außerdem mußte zur Ermittlung der Konzentrationsprofile in beiden Phasen die folgende Beziehung verwendet werden:

$$c = \int_{c_1}^{c_2} \frac{\partial c}{\partial x}\, dx \,, \qquad (83)$$

c_1, c_2 = Referenzkonzentrationen.

Die hierfür erforderlichen einzelnen Rechenschritte wurden mit Hilfe eines aufgestellten Rechenprogramms durchgeführt.

4.2.2 Absorptionsmessungen

Die Absorptionsoptik mit photoelektrischem Scanner liefert - wie bereits mehrfach erwähnt - als Meßgröße die Extinktion als Funktion des Radius r.

In der Abbildung 14 auf Seite 67 ist eine schematische Meßkurve mit der zuvor erwähnten Optik, die die Ortsabhängigkeit des Schreiberausschlages (vgl.Kap.4.1.2) der anorganischen Phase zwischen Phasengrenze und Boden und die der organischen Phase zwischen Phasengrenze und Meniskus zeigt, dargestellt.

Die Bestimmung der Extinktion aus den gemessenen Schreiberausschlägen erfolgte - wie bereits im Kapitel 4.1.2 beschrieben - unter Berücksichtigung der Eichkurven numerisch /73/. Um die Konzentration aus der Extinktion bestimmen zu können, mußte für jede Phase der als konzentrationsunabhängig angenommene Extinktionskoeffizient ermittelt werden. Die Gültigkeit des Lambert-Beer'schen

Gesetzes ist im untersuchten Konzentrationsbereich bei den hier verwendeten Systemen erfüllt (vgl.Kap.4.1.2).

Für jede Aufnahme zur Zeit t erhält man somit Konzentrationsprofile der anorganischen und organischen Phase, einschließlich der Konzentrationen an der Phasengrenze. Mit dem Verhältnis der ermittelten Konzentrationswerte an der anorganischen und organischen Seite der Phasengrenze erhält man die scheinbaren Verteilungskoeffizienten.

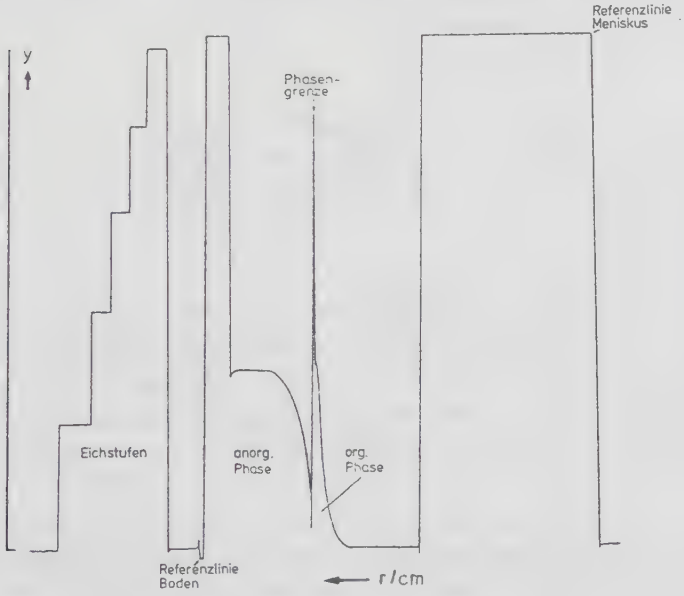

Abb. 14
Eine absorptionsoptische Scanneraufnahme des Transportes von $UO_2(NO_3)_2$ aus wäßriger Salpetersäure in eine Tributylphosphat/Dodecan-Mischung, y = Schreiberausschlag

4.3 Bestimmung der molaren Masse nach dem Sedimentationsgleichgewichtsverfahren

Die Messungen im Sedimentationsgleichgewicht (vgl.Kap. 3.4.5) wurden mit einer analytischen Ultrazentrifuge mit absorptionsoptischer Indikation durchgeführt. Hierzu diente ein Photomultiplier als Abtastsystem (Scanner). Die exakte Ermittlung der Extinktion unter Berücksichtigung von Eichkurven wurde numerisch /73/, wie bei den Absorptionsmessungen der Diffusionskoeffizienten (vgl. Kap.4.1.2) beschrieben, durchgeführt.
Die Bestimmung der scheinbaren molaren Masse erfolgte, setzt man die Gültigkeit des Lambert-Beer'schen Gesetzes voraus, unter Anwendung der im Kapitel 2.2.1 näher beschriebenen Gleichung (52)

$$M_{app} = \frac{2RT}{(1-\tilde{v}_p \rho)\omega^2} \frac{d \ln E}{d(r^2)} \quad . \qquad (52)$$

Daraus folgt, daß unter den genannten Bedingungen lediglich die Steigung (d ln E) / d (r^2) obiger Gleichung (52) benötigt wurde. Die direkte Ermittlung der Polymerkonzentration c_p selbst war an den vermessenen Orten der Füllhöhe der Ultrazentrifugenzelle nicht notwendig.

Für die Ermittlung der Funktionen ln E = f (r^2) wurden Meßlösungen mit unterschiedlichem Stoffmengenverhältnis von $UO_2(NO_3)_2$-TBP-Dodecan verwendet. Auf die Interpretation der aus den Steigungen dieser Funktionen errechneten Werte der molaren Masse wird in Kapitel 5.3 eingegangen.

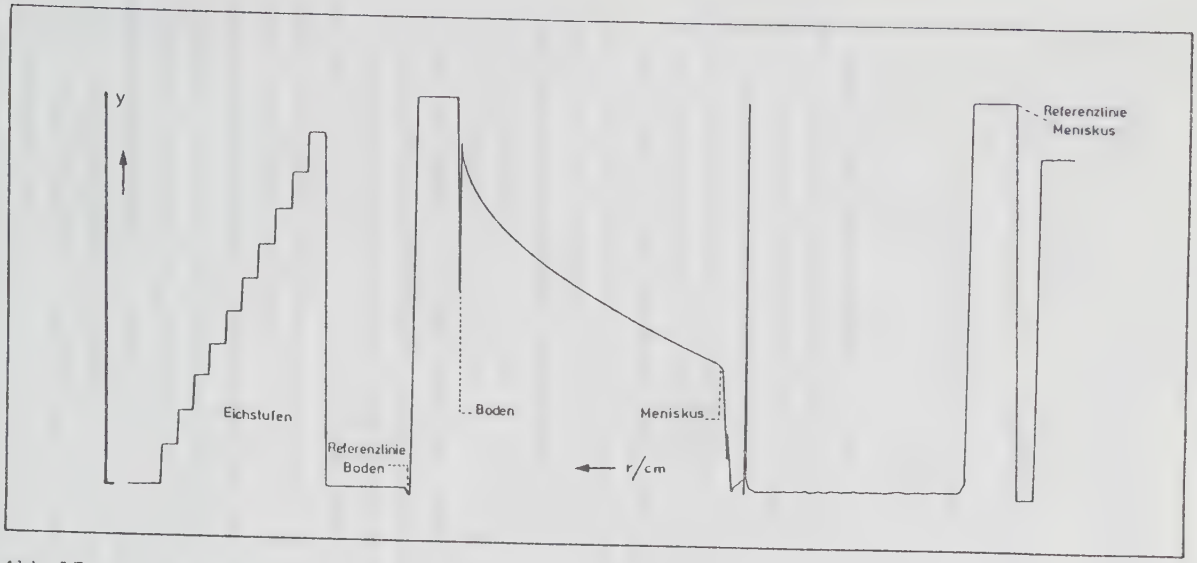

Abb.15

Wiedergabe einer vollständigen Scanner-Aufnahme eines Sedimentationsgleichgewichtsversuches. Die Referenzlinien dienen der Lokalisation des Radius r (vgl. Seite 57). Die Eichstufen dienen zur Ermittlung der Extinktion aus dem dargestellten Schreiberausschlag y.

5 Meßwerte und Diskussion

5.1 Diffusionsmessungen

5.1.1 Diffusion von Uranylnitrat im System $UO_2(NO_3)_2$ - H_2O

Die Diffusionskoeffizienten von Uranylnitrat in wäßriger Lösung wurden bei 25°C mit Hilfe einer analytischen Ultrazentrifuge nach dem Überschichtungsprinzip bestimmt. Die Messungen wurden im Konzentrationsbereich $0,2 \leq 10^2 c(UO_2(NO_3)_2)/\text{mol } l^{-1} \leq 13,96$ sowohl mit der Schlierenoptik ($c(UO_2(NO_3)_2) \geq 2,01 \cdot 10^{-2}$ mol l^{-1}) als auch mit der Absorptionsoptik bei einer Wellenlänge $\lambda = 410$ nm unter Verwendung eines photoelektrischen Scanners durchgeführt.

Die experimentellen Ergebnisse sind in der Tabelle 4, die theoretisch berechneten Werte (Nernst-Hartley-Beziehung, Gleichung(19), Kap.2.1.2.1) in Tabelle 5, zusammengefaßt. In der Abbildung 16 sind zum Vergleich die experimentell ermittelten und die theoretisch berechneten Diffusionskoeffizienten als Funktion der Wurzel aus der Uranylnitratkonzentration dargestellt.

Die experimentelle Kurve stellt ein Beispiel für den Konzentrationsverlauf des Diffusionskoeffizienten eines Elektrolyten in einem binären System dar. Das bei kleinen Konzentrationen oft zu beobachtende Minimum /74/ liegt hier bei $c(UO_2(NO_3)_2) = 0,5 \cdot 10^{-2}$ mol l^{-1} und ist wesentlich stärker ausgeprägt als bei anderen binären Systemen /75/. Bei Konzentrationen, die größer als $c(UO_2(NO_3)_2) = 2 \cdot 10^{-2}$ mol l^{-1} sind, ist die Konzentrationsabhängigkeit der experimentell erhaltenen Werte nur noch gering. Der für die Berechnung der theoretischen Werte mit Hilfe

der Nernst-Hartley-Beziehung benötigte Grenzwert D_o bei unendlicher Verdünnung wurde nach W. Nernst durch die Gleichung (21) (Kap.2.1.2.1) aus den Ionenäquivalentleitfähigkeiten ermittelt.

Die Zahlenwerte des Uranylnitrats /76/ bei 25°C betragen für Λ^o (1/2 UO_2^{2+}) = (57 ± 1) und $\Lambda^o(NO_3^-)$ = (71,46 ± 0,02) $cm^2\,\Omega^{-1}mol^{-1}$ wobei die Ionenäquivalentleitfähigkeit (1/2 UO_2^{2+}) den auf unendliche Verdünnung extrapolierten Wert des reinen UO_2^{2+} Kations darstellt. Der so ermittelte Diffusionskoeffizient D_o bei unendlicher Verdünnung beträgt dann: $D_o = 1{,}26 \cdot 10^{-5}\ cm^2\ s^{-1}$. Der für diese Rückrechnung ebenfalls benötigte Konzentrationsverlauf des konventionellen Aktivitätskoeffizienten wurde den von Pitzer /77,78/ entwickelten Gleichungen entnommen. Bei dieser Rechnung wurde der elektrophoretische Term nicht berücksichtigt, da dessen Einflu3 gering und im Rahmen der experimentellen Genauigkeit vernachlässigbar ist /36/.

Vergleicht man den in der Abbildung 16 dargestellten Konzentrationsverlauf des experimentell und rechnerisch bestimmten Diffusionskoeffizienten von Uranylnitrat in Wasser so läßt sich keine Übereinstimmung erkennen. Diese Diskrepanz zwischen theoretischer und experimenteller Kurve im System Uranylnitrat-Wasser hat im wesentlichen zwei Gründe:

Betrachtet man endliche Konzentrationen so widerspricht die Nernst-Hartley-Gleichung zum einen der Theorie der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse. Die Gründe wurden ausführlich im Kapitel 2.1.2.1 diskutiert. Die Wechselwirkungskoeffizienten sind bei unendlich kleinen Konzentrationen gleich Null.Sie steigen jedoch schon bei sehr kleinen Konzentrationen steil an.Die Gleichung (19) kann daher nur bei Lösungen von 1:1 Elektrolyten bei Konzentrationen von $c < 0{,}01\ mol\ l^{-1}$ den Konzentrationsverlauf des Diffusionskoeffi-

zienten annähernd korrekt beschreiben. Deshalb treten bei Elektrolyten vom Typ 2:1 bei noch kleineren Konzentrationen größere Unterschiede zwischen dem theoretischen und dem experimentell ermittelten Konzentrationsverlauf des Diffusionskoeffizienten auf /74/.

Ferner beschreibt die Nernst-Hartley-Beziehung den Konzentrationsverlauf des Diffusionskoeffizienten bei sehr kleinen Konzentrationen auch nur dann annähernd richtig, wenn bei vollständiger Dissoziation eines Elektrolyten nur eine Kationen- und Anionenspezie gebildet wird. Uranylnitrat dagegen bildet bei Konzentrationen unterhalb von $3 \cdot 10^{-2}$ mol l^{-1} mehrere Hydrolyseprodukte, hauptsächlich $(UO_2(OH))^+$ und $((UO_2)_3(OH)_5)^+$ /79/.

Da die experimentelle Bestimmung von D bzw. D_o und die Grenzleitfähigkeit des UO_2^{2+} - Kations unter grundlegend anderen Voraussetzungen durchgeführt wurde, kann man nicht erwarten, daß der aus den experimentellen Daten erhaltene und der nach der Nernst-Hartley-Beziehung berechnete D- bzw. D_o-Wert übereinstimmt.

Die mit anderen Methoden von Öholm /80/ und Chierice /81/ ermittelten Diffusionskoeffizienten von Uranylnitrat in Wasser können mit den hiervorliegenden Ergebnissen nicht direkt verglichen werden, da die Messungen in anderen Temperatur- und Konzentrationsbereichen durchgeführt wurden. Der von Öholm erhaltene Diffusionskoeffizient im binären System betrug bei 20°C im Konzentrationsbereich $0{,}05 \leq c(UO_2(NO_3)_2)/\text{mol } l^{-1} \leq 1$ $0{,}670\text{-}0{,}687 \cdot 10^{-5}$ $cm^2\ s^{-1}$ und der bei 24° C bei einer Konzentration von 1 mol l^{-1} erhaltene Diffusionskoeffizient betrug $0{,}740 \cdot 10^{-5}$ $cm^2\ s^{-1}$. Im Gegensatz zu den Ergebnissen von Chierice der einen Diffusionskoeffizienten von $D = 1{,}419 \cdot 10^{-5}$ $cm^2\ s^{-1}$ in einer wäßrigen Uranylnitratlösung der Konzentration $c = 0{,}26$ mol l^{-1} bei 25°C bestimmte, zeigen die Werte von Öholm die gleiche Größenordnung wie bei den aus Ultrazentrifugenmessungen erhaltenen.

Tabelle 4

Ergebnisse der Diffusionsversuche von Uranylnitrat im System $UO_2(NO_3)_2$ - H_2O bei 25°C

D = Diffusionskoeffizient von $UO_2(NO_3)_2$

c = mittlere Konzentration von $UO_2(NO_3)_2$*

c_a^o, c_b^o = Anfangskonzentrationen von $UO_2(NO_3)_2$

Lösung	$\frac{10^2 c_a^o}{mol/l}$	$\frac{10^2 c_b^o}{mol/l}$	$\frac{10^2 c}{mol/l}$	$\frac{10^5 D}{cm^2/s}$
1	0,394	0,000	0,197	0,619
2	0,693	0,000	0,346	0,598
3	0,990	0,000	0,495	0,526
4	1,482	0,000	0,741	0,570
5	2,006	0,000	1,003	0,725
6	4,028	0,000	2,014	0,879
7	5,050	0,000	2,525	0,886
8	5,254	1,761	3,508	0,901
9	12,562	9,712	11,137	0,882
10	15,352	12,562	13,957	0,890

*Bei der Überschichtung mit reinem Lösungsmittel gilt für die Konzentration von $UO_2(NO_3)_2$ $c = c_a^o/2$. Werden die Überschichtungen nicht mit dem reinen Lösungsmittel sondern mit endlich konzentrierten Lösungen (c_b^o) durchgeführt, ergibt sich für $c = (c_a^o + c_b^o)/2$.

Tabelle 5

Berechnete Werte des Diffusionskoeffizienten D in Abhängigkeit von der Uranylnitratkonzentration c nach der Nernst-Hartley-Beziehung (19) (Ermittlung der Funktion $(\partial \ln \gamma / \partial m)_m$ nach K.Pitzer)

10^2 m / mol/kg	$10^2 \left(\frac{\partial \ln \gamma}{\partial m}\right)_m$	$10^2 c$ / mol/l	$10\sqrt{c}$ / mol/l	$10^5 \cdot D$ / cm^2/s
0,200	7,144	0,199	0,446	1,170
0,350	8,746	0,349	0,591	1,150
0,501	9,827	0,500	0,707	1,136
0,740	11,018	0,738	0,860	1,121
1,000	11,891	0,996	0,998	1,110
2,011	13,509	2,003	1,415	1,090
2,530	13,826	2,520	1,587	1,086
3,512	13,999	3,497	1,870	1,091
11,142	10,472	11,012	3,318	1,128
13,960	8,658	13,811	3,716	1,151

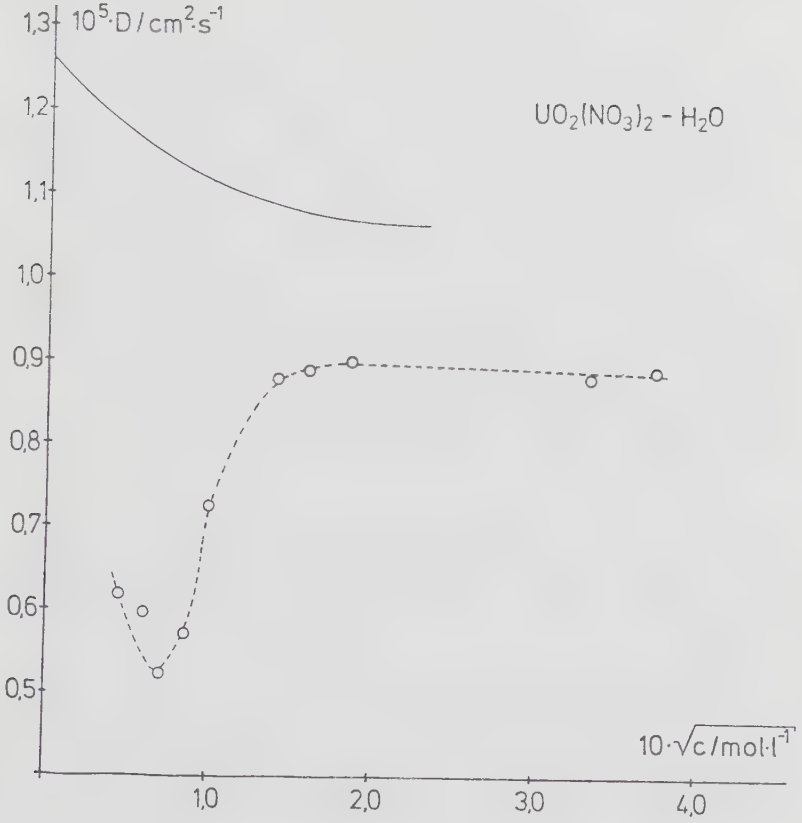

Abb. 16

Konzentrationsverlauf des Diffusionskoeffizienten D von $UO_2(NO_3)_2$ im System $UO_2(NO_3)_2 - H_2O$ bei 25°C

———— theoretische Kurve

- - - - - experimentelle Kurve

5.1.2 Diffusion von Uranylnitrat im System $UO_2(NO_3)_2$-HNO_3-H_2O

Um eine Rückrechnung der experimentell ermittelten Konzentrationsprofile, die aus den extraktionskinetischen Untersuchungen mit Hilfe der Schlieren- und Absorptionsoptik erhalten wurden (vgl.Kap.2.1.3), durchführen zu können, mußten Diffusionskoeffizienten von Uranylnitrat in salpetersaurer Lösung ($c(HNO_3)$= 1 mol l^{-1}) bei 25°C bestimmt werden. Zusätzlich wurde die Konzentrationsabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von Uranylnitrat in salpetersaurer Lösung bei c (HNO_3) = 3 mol l^{-1} und 5 mol l^{-1} bei 25° C untersucht. Der Konzentrationsbereich des Uranylnitrats betrug:
$1{,}5 \leq 10^2\ c(UO_2(NO_3)_2)$ /mol $l^{-1} \leq 17{,}97$.

Die mit Hilfe der Schlierenoptik erhaltenen Meßergebnisse des Uranylnitrats in salpetersaurer Lösung bei 25°C sind in den Tabellen 6-8 aufgeführt. Abbildung 18 zeigt den Konzentrationsverlauf der scheinbaren Diffusionskoeffizienten von Uranylnitrat in salpetersaurer Lösung ($c(HNO_3)$=1 bis 5 mol l^{-1}). Wie bereits in Kapitel 5.1.5 ausführlich beschrieben, sind die erhaltenen Werte in diesem System für die Praxis hinreichend genau, da die systematische Abweichung vom Hauptdiffusionskoeffizienten als vertretbar angesehen werden kann.

Die Darstellung 18 zeigt, daß die Konzentrationsabhängigkeit der scheinbaren Diffusionskoeffizienten im untersuchten Konzentrationsbereich oberhalb $c(UO_2(NO_3)_2)=4\cdot10^{-2}$ mol l^{-1} nur gering ist. Unterhalb dieser Konzentration steigen die Werte der scheinbaren Diffusionskoeffizienten an. Dies läßt sich dadurch erklären, daß das ternäre System für verschwindend kleine Uranylnitratkonzentrationen ($c(UO_2(NO_3)_2) \rightarrow 0$) dem binären System HNO_3 - H_2O angenähert wird /82/.

Ferner zeigen alle experimentellen Kurven keine stark ausgeprägten Minima, wie sie im binären System $UO_2(NO_3)_2$ - H_2O (vgl.Kap.5.1.1) gefunden wurden. Beobachtungen dieser Art wurden durch Untersuchungen im Arbeitskreis an anderen Systemen bestätigt /74,75,83/. Eine theoretische Deutung des Konzentrationsverlaufes des scheinbaren Diffusionskoeffizienten erfolgt in dieser Arbeit nicht. Die Gründe werden im Kapitel 5.1.5 diskutiert.

Um die systematischen Fehler des scheinbaren Diffusionskoeffizienten abschätzen zu können, ist die Kenntnis der Kreuzdiffusionskoeffizienten erforderlich. Während die Bestimmung von D_{32} (vgl. Gleichung 17b) nur mit großem apparativen und mathematischen Aufwand möglich ist /75/, kann aufgrund des geschilderten Absorptionsverhaltens des Uranylkations (vgl. Kap.3.4.3), die Größenordnung des Kreuzdiffusionskoeffizienten D_{23} (vgl. Gleichung 17a) mit Hilfe der Absorptionsoptik leicht experimentell bestimmt werden.

Das Spektrum von Uranylnitrat zeigt die stärkste Absorptionsbande der Urankomponente, die nicht gleichzeitig beim Nitration auftritt, bei 410 nm. Die Verbindung ist damit ebenfalls geeignet, um scheinbare Diffusionskoeffizienten (vgl.Kap.3.4.3) mit Hilfe der Absorptionsoptik zu bestimmen. Außerdem ist es möglich, mit dem im nachfolgenden Schema dargestellten Überschichtungsversuch die Größenordnung des Kreuzdiffusionskoeffizienten D_{23} zu ermitteln:

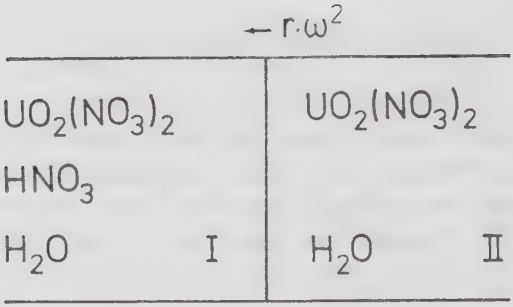

Abb. 17

Schematische Darstellung der Füllung der Meßzellen bei Versuchen zur Bestimmung des Kreuzdiffusionskoeffizienten D_{23} mit Hilfe der Absorptionsoptik

Die Konzentration der Salpetersäure lag dabei um das Hundert- bis Hundertfünfzigfache über der Konzentration des Uranylnitrats, dessen Konzentration vor der Überschichtung in beiden Kompartments gleich war.

Die bei der Wellenlänge $\lambda = 410$ nm durchgeführten Versuche ergaben keine zeitliche Änderung der Konzentrationsprofile der Urankomponente. Dieses experimentelle Ergebnis zeigt, daß durch einen Konzentrationsgradienten von Salpetersäure praktisch kein Uranylnitrat transportiert wird, d.h. der Kreuzdiffusionskoeffizient D_{23} ist in diesem System annähernd null. Mit der Näherungsmethode von Gosting wurde, wie im Kapitel 5.1.5 beschrieben, das gleiche Ergebnis erzielt. Dies bedeutet aber nicht, daß im System $UO_2(NO_3)_2$-HNO_3-H_2O der Kreuzdiffusionskoeffizient D_{32} vernachlässigt werden darf.

Tabelle 6

Ergebnisse der Diffusionsuntersuchungen von Uranylnitrat im System $UO_2(NO_3)_2$ - HNO_3 - H_2O bei 25°C und einer Salpetersäurekonzentration $c(HNO_3)$ = 1 mol l^{-1}
c_a^o, c_b^o = Anfangskonzentrationen von $UO_2(NO_3)_2$
c = mittlere Konzentration von $UO_2(NO_3)_2$*
D = scheinbarer Diffusionskoeffizient von $UO_2(NO_3)_2$

Lösung	$10^2 c_a^o$ mol/l	$10^2 c_b^o$ mol/l	10^2 c mol/l	10^5 D cm^2/s
1	2,61	0,00	1,31	0,679
2	3,92	0,00	1,96	0,637
3	5,22	0,00	2,61	0,639
4	4,75	1,77	3,26	0,635
5	11,27	8,33	9,80	0,712
6	16,20	13,20	14,70	0,788
7	17,81	14,85	16,33	0,774

*siehe Anmerkung Tabelle 4

Tabelle 7

Ergebnisse der Diffusionsuntersuchungen von Uranylnitrat im System $UO_2(NO_3)_2$ - HNO_3 - H_2O bei 25°C und einer Salpetersäurekonzentration $c(HNO_3)$ = 3 mol l^{-1}
c_a^o, c_b^o = Anfangskonzentrationen von $UO_2(NO_3)_2$
c = mittlere Konzentration von $UO_2(NO_3)_2$ *
D = scheinbarer Diffusionskoeffizient von $UO_2(NO_3)_2$

Lösung	$\frac{10^2 c_a^o}{mol/l}$	$\frac{10^2 c_b^o}{mol/l}$	$\frac{10^2 c}{mol/l}$	$\frac{10^5 D}{cm^2/s}$
1	2,61	0,00	1,31	0,793
2	5,22	0,00	2,61	0,733
3	4,75	1,77	3,26	0,746
4	11,30	8,30	9,80	0,788
5	16,20	13,20	14,70	0,814
6	17,81	14,85	16,33	0,775
7	19,41	16,53	17,97	0,801

*siehe Anmerkung Tabelle 4

Tabelle 8

Ergebnisse der Diffusionsuntersuchungen von Uranylnitrat im System $UO_2(NO_3)_2$ - HNO_3 - H_2O bei 25°C und einer Salpetersäurekonzentration $c(HNO_3)$ = 5 mol l^{-1}
c_a^o, c_b^o = Anfangskonzentrationen von $UO_2(NO_3)_2$
c = mittlere Konzentration von $UO_2(NO_3)_2$*
D = scheinbarer Diffusionskoeffizient von $UO_2(NO_3)_2$

Lösung	$10^2 c_a^o$ / mol/l	$10^2 c_b^o$ / mol/l	10^2 c / mol/l	10^5 D / cm^2/s
1	2,61	0,00	1,31	0,901
2	3,26	0,00	1,63	0,834
3	3,92	0,00	1,96	0,779
4	5,22	0,00	2,61	0,758
5	7,51	4,49	6,00	0,717
6	7,92	5,18	6,55	0,718
7	11,27	8,33	9,80	0,778
8	12,82	10,26	11,54	0,755
9	16,30	13,10	14,70	0,728
10	17,81	14,85	16,33	0,752
11	19,41	16,53	17,97	0,794

*siehe Anmerkung Tabelle 4

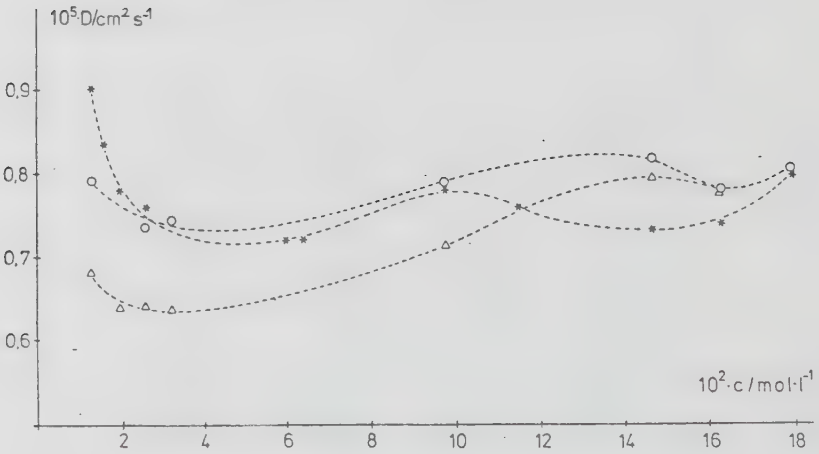

Abb. 18

Konzentrationsverlauf des scheinbaren Diffusionskoeffizienten D von Uranylnitrat im System $UO_2(NO_3)$ - HNO_3 - H_2O bei 25° C in Abhängigkeit von der mittleren Uranylnitratkonzentration c bei verschiedenen Salpetersäurekonzentrationen $c(HNO_3)$ als Parameter

o = $c(HNO_3)$ = 1 mol l^{-1}
* = $c(HNO_3)$ = 3 mol l^{-1}
Δ = $c(HNO_3)$ = 5 mol l^{-1}

5.1.3 Diffusion von Tributylphosphat (TBP) im System TBP - TBP/Dodecan

Es wurde die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von TBP in TBP/Dodecan bei 25°C bestimmt. Alle Messungen erfolgten mit der Schlierenoptik einer analytischen Ultrazentrifuge. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 9 zusammengefaßt und graphisch als Funktion D (c) in der Abbildung 19 dargestellt.

Die Abbildung zeigt die häufig gefundene lineare Konzentrationsabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten eines Nichtelektrolyten bei nicht zu großen Konzentrationen, die durch konstante Aktivitätskoeffizienten bedingt ist. Mit zunehmender Tributylphosphatkonzentration in Dodecan nimmt der Diffusionskoeffizient langsam zu.

Wie bereits im Kapitel 2.1.2.2 erwähnt, ist die molekulartheoretische Interpretation der Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten bisher nicht gelungen. Auch gewisse phänomenologische Plausibilitätsansätze, die den Diffusionskoeffizienten mit der Viskosität und bestimmten thermodynamischen Funktionen der Mischung verknüpfen, haben zu keinem Erfolg geführt /34, 84, 85/.

Tabelle 9

Ergebnisse der Diffusionsuntersuchungen von TBP im System TBP - TBP/Dodecan bei 25°C
c_a^c, c_b^o = Anfangskonzentrationen von TBP
c = mittlere Konzentration von TBP
D = Diffusionskoeffizient von TBP

Lösung	$\frac{10^2 c_a^o}{mol/l}$	$\frac{10^2 c_b^o}{mol/l}$	$\frac{10^2 c}{mol/l}$	$\frac{10^5 D}{cm^2/s}$
1	1,580	0,591	1,085	0,171
2	1,945	0,591	1,268	0,181
3	2,323	0,591	1,457	0,197
4	2,323	0,904	1,614	0,224
5	2,323	1,203	1,763	0,241

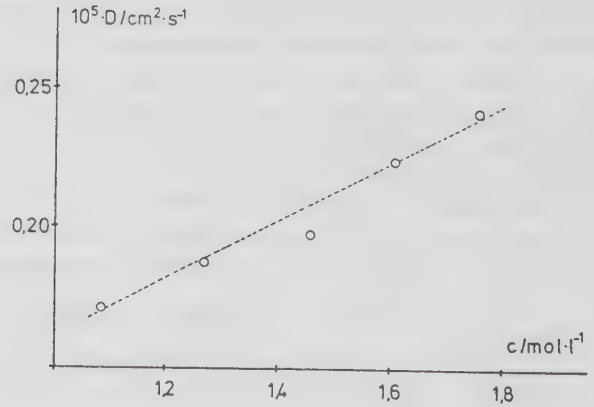

Abb. 19

Konzentrationsverlauf des Diffusionskoeffizienten D von Tributylphosphat (TBP) im System TBP-TBP/Dodecan bei 25° C
c = mittlere Konzentration von TBP

5.1.4 Diffusion von Uranylnitrat im System Uranylnitrat - TBP/Dodecan

Zur Untersuchung des Transportverhaltens von Uranylnitrat in praxisrelevanter TBP/Dodecan-Mischung war die Bestimmung von Diffusionskoeffizienten zwingend notwendig (vgl.Kap.2.1.3). Es wurden deshalb die scheinbaren Diffusionskoeffizienten von Uranylnitrat in TBP/Dodecan (Volumenanteil des TBPs 30%) mit der Absorptionsoptik bei einer Wellenlänge λ = 410 nm unter Verwendung eines photoelektrischen Scanners einer analytischen Ultrazentrifuge ermittelt.

Die experimentellen Ergebnisse dieser Messungen sind aus Tabelle 10 ersichtlich. Die Abbildung 20 zeigt die Konzentrationsabhängigkeit des scheinbaren Diffusionskoeffizienten, der näherungsweise gleich dem Hauptdiffusionskoeffizienten des Uranylnitratkomplexes ist. Er weist im Rahmen der experimentellen Genauigkeit eine lineare Konzentrationsabhängigkeit auf. Die nahezu konstanten Werte der Diffusionskoeffizienten zeigen, daß die Konzentrationsabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten vernachlässigbar klein ist, welches auch bei Molmasseuntersuchungen (vgl.Kap.5.3) in diesem System festgestellt wurde. Diese Werte bestätigen auch das durch Leitfähigkeit ermittelte Ergebnis, daß es sich hierbei um Nichtelektrolyte handelt /61/.

Auf die Untersuchung des Zusammenhanges zwischen dem scheinbaren Diffusionskoeffizienten D_o bei unendlicher Verdünnung und der Viskosität η , die durch die Beziehung von Einstein /44/ beschrieben wird, wurde verzichtet, da bisher keine molekulartheoretische Interpretation der Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten in Nichtelektrolyten vorhanden ist /43/.

Tabelle 1C

Gemessene Werte des scheinbaren Diffusionskoeffizienten D von Uranylnitrat im System Uranylnitrat - TBP/Dodecan (Volumenanteil des TBPs 30%) bei 25° C
c_a^o = Anfangskonzentrationen von $UO_2(NO_3)_2$
c = mittlere Konzentrationen von $UO_2(NO_3)_2$

Lösung	$10^2 \, c_a^o$ / mol/l	$10^2 \, c$ / mol/l	$10^5 \, D$ / cm^2/s
1	2,42	1,21	0,222
2	4,03	2,02	0,223
3	5,63	2,82	0,219
4	7,18	3,59	0,186
5	8,76	4,38	0,225

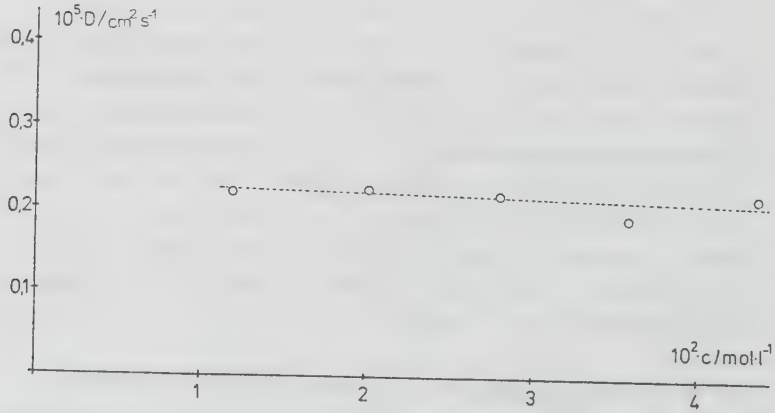

Abb. 20

Konzentrationsverlauf des scheinbaren Diffusionskoeffizienten D von Uranylnitrat im System Uranylnitrat - TBP/Dodecan (Volumenanteil des TBPs 30%) bei 25° C
c = mittlere Konzentrationen von $UO_2(NO_3)_2$

5.1.5 Kritik der scheinbaren Diffusionskoeffizienten

Die scheinbaren Diffusionskoeffizienten im System $UO_2(NO_3)_2 - HNO_3 - H_2O$ wurden unter Bedingungen gemessen und ausgewertet (vgl.Kap.4.1.1 und 4.1.2), die eine kritische Betrachtung der Ergebnisse erfordert.

Die Auswertung der Ergebnisse des ternären Systems erfolgte nicht mit Hilfe der Gleichungen (18a) und (18b), sondern mit einer vereinfachten Gleichung (66), die exakt nur für binäre Systeme gilt.

Im ternären System erhält man bei der Ermittlung der Diffusionskoeffizienten aus den gemessenen Konzentrationsprofilen unter Verwendung der Näherungsgleichung (66) nur einen scheinbaren Diffusionskoeffizienten D_{app} und nicht den Hauptdiffusionskoeffizienten D_{22} des entsprechenden Aktinidensalzes, da, wie bereits erwähnt, Kopplungsvorgänge willkürlich vernachlässigt werden.

Im Gegensatz zum Hauptdiffusionskoeffizienten D_{22}, der, wie schon geschildert (vgl.Kap.2.1.1.2), das Ausmaß des molekularen Stofftransportes des Aktinidensalzes durch seinen eigenen Konzentrationsgradienten beschreibt, kann dem scheinbaren Diffusionskoeffizienten D_{app} keine physikalische Bedeutung beigemessen werden. Darüberhinaus kann auch der scheinbare Diffusionskoeffizient zusätzlich mit systematischen Fehlern behaftet sein, die nicht durch Verwendung der Näherungsgleichung (66) verursacht wurden. Im folgenden werden diese systematischen Fehler des scheinbaren Diffusionskoeffizienten am Beispiel der Ergebnisse von schlieren- und absorptionsoptischen Messungen diskutiert.

1. Schlierenoptik

Wie im Kapitel 4.1.1 erwähnt, liefert die Schlierenoptik einen pauschalen Brechungsindexgradienten, der sich aus den entsprechenden Werten der Salpetersäure und des Uranylnitrats zusammensetzt.

Der Konzentrationsgradient des Aktinidensalzes verursacht - auch unter den hier angewandten Versuchsbedingungen (vgl.Kap.2.1.1.2) - neben einer Konzentrationsänderung des Salzes auch eine solche der Säure. Da der Wert des Brechungsindexinkrements der Salpetersäure um das Sechsfache kleiner als der des Uranylnitrats (vgl.Kap.4.1.1) ist, kann daraus im hier untersuchten System näherungsweise gefolgert werden, daß die Schlierenoptik eine - wie die Definitionsgleichung (66) der scheinbaren Diffusionskoeffizienten fordert - zu $dc(UO_2(NO_3)_2)/dr$ proportionale Größe liefert.

2. Absorptionsoptik

Durch die erwähnten Kopplungsvorgänge wird die Salpetersäurekonzentration in beiden Kompartments der Ultrazentrifugenzelle geändert. Dadurch kann der Extinktionskoeffizient des Uranylnitrats beeinflußt werden. Ein hierbei auftretender systematischer Fehler des scheinbaren Diffusionskoeffizienten ist nur durch Extinktionsmessungen auszuschließen.

Die Absorptionsoptik liefert - nach Durchführung einfacher Korrekturen (vgl.Kap.4.1.2) - als Meßgröße die Extinktion als Funktion des Radius. Am System $UO_2(NO_3)_2$-HNO_3-H_2O ausgeführte Extinktionsmessungen mit verschiedenen Salpetersäurekonzentrationen bei gleicher Uranylnitratkonzentration zeigen keine Änderung der Extinktionswerte des Uranylnitrats.

Werden mit der Absorptionsoptik und der Schlierenoptik annähernd gleiche Werte der scheinbaren Diffusionskoeffizienten erhalten, so kann nur gefolgert werden, daß die systematischen Fehler der genannten Größe vernachlässigbar klein sind. Eine weitergehende Folgerung, wonach in einem derartigen Fall $D_{app} = D_{22}$ ist, ist demgemäß falsch. Leider sind in der Literatur häufig derartige Fehlinterpretationen zu finden /20/.

Um die systematischen Abweichungen zwischen den schein-

baren Diffusionskoeffizienten D_{app} und dem Hauptdiffusionskoeffizienten D_{22} abschätzen zu können, wurde eine Rückrechnung mit Hilfe der von Gosting /86/ vorgeschlagenen Näherungsmethode durchgeführt. Mit dieser Methode, die eine Vielzahl von Vereinfachungen beinhaltet, kann eine Größenordnung der Werte der Diffusionskoeffizienten vorgenommen werden. Für die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten in einem ternären System wie $UO_2(NO_3)_2$-HNO_3-H_2O gelten mit dieser Methode unter der Voraussetzung, daß

$$c(UO_2(NO_3)_2) \ll c(HNO_3)$$

ist, die folgenden Beziehungen:

$$D_{32} \simeq \frac{z(UO_2^{2+})[\tilde{D}(UO_2^{2+}) - \tilde{D}(NO_3^-)]\tilde{D}(H^+)}{z(H^+)\tilde{D}(H^+) - z(NO_3^-)\tilde{D}(NO_3^-)}, \qquad (84)$$

$$D_{33} \simeq \frac{[z(H^+) - z(NO_3^-)]\tilde{D}(H^+)\tilde{D}(NO_3^-)}{z(H^+)\tilde{D}(H^+) - z(NO_3^-)\tilde{D}(NO_3^-)}, \qquad (85)$$

$$D_{22} \simeq \tilde{D}(UO_2^{2+}), \qquad (86)$$

$$D_{23} \simeq 0 . \qquad (87)$$

Hierbei bedeuten z = Ladungszahl und $\tilde{D}$ = Grenzwerte der Diffusionskoeffizienten des UO_2^{2+}, des H^+ und NO_3^-Ions.

Für die Berechnung von $\tilde{D}$ werden nur die Grenzwerte der Ionenbeweglichkeiten von UO_2^{2+}, H^+ und NO_3^- benötigt. Ihre Literaturwerte /76/ lauten: Λ^o (1/1 H^+) = 349,8 $\Omega^{-1}cm^2\ mol^{-1}$, Λ^o (1/2 UO_2^{2+}) = 57,0 $\Omega^{-1}cm^2\ mol^{-1}$ und Λ^o (1/1 NO_3^-) = 71,46 $\Omega^{-1}\ cm^2\ mol^{-1}$.

Mit diesen Werten für die vorstehend angegebenen Ionen lassen sich die Grenzwerte der Diffusionskoeffizienten $\tilde{D}$ mit der bekannten Beziehung von Nernst/87/ errechnen. Sie ergeben dafür:

$$\tilde{D}(UO_2^{2+}) = 0{,}758 \cdot 10^{-5}\ cm^2/s,$$
$$\tilde{D}(NO_3^-) = 1{,}902 \cdot 10^{-5}\ cm^2/s,$$
$$\tilde{D}(H^+) = 9{,}308 \cdot 10^{-5}\ cm^2/s.$$

Unter der bereits erwähnten Voraussetzung, daß bei kleinsten Uranylnitratkonzentrationen ($c = 1{,}31 \cdot 10^{-2}$ mol l^{-1}) die Salpetersäurekonzentration wesentlich größer ist, erhält man mit den Gleichungen von Gosting folgende Ergebnisse:

$$D_{22} \approx \tilde{D}(UO_2^{2+}),$$
$$D_{23} \approx 0,$$
$$D_{33} = 3{,}159 \cdot 10^{-5}\ cm^2/s,$$
$$D_{32} = 1{,}900 \cdot 10^{-5}\ cm^2/s.$$

Mit Hilfe der Absorptionsoptik wurden außer dem scheinbaren auch der Kreuzdiffusionskoeffizient D_{23} experimentell bestimmt (vgl.Kap.5.1.2). Das experimentelle Ergebnis und das der Näherungsmethode zeigen übereinstimmend, daß der Kreuzdiffusionskoeffizient D_{23} in diesem System annähernd Null ist und somit vernachlässigt werden darf.

Mit Hilfe der Schlierenoptik können nur die experimentellen Werte der scheinbaren Diffusionskoeffizienten des Uranylnitrats ermittelt werden (vgl.Kap.3.4.2). Die experimentellen Werte der scheinbaren Diffusionskoeffizienten (vgl.Kap.5.1.2) weichen im Durchschnitt 10 bis 15 % von dem Wert des Hauptdiffusionskoeffizienten D_{22}, der mit der Näherungsmethode erhalten wurde, ab. Diese große Diskrepanz läßt sich nicht allein durch die Theorie der Näherungsmethode erklären. Betrachtet man den Wert des

Kreuzdiffusionskoeffizienten D_{32}, der mit der Näherungsmethode von Gosting bestimmt wurde, so erkennt man, daß durch einen Konzentrationsgradienten des Aktinidensalzes in größerem Maße Salpetersäure mitgerissen wird, d.h. Kopplungsvorgänge können im hier betrachteten System nicht vernachlässigt werden. Daraus folgt, daß in diesem Fall eine größere Abweichung zwischen den Werten von D_{app} und D_{22} zu erwarten ist.

Die im eigenen Arbeitskreis erstellte vollständige Datenanalyse am System $Th(NO_3)_4$-HNO_3-H_2O /75/, die mit der Rayleigh - Interferenzoptik der analytischen Ultrazentrifuge durchgeführt worden ist, zeigt, daß in diesem System der scheinbare Diffusionskoeffizient wesentlich größer ist (14 bis 19%) als der Wert des Hauptdiffusionskoeffizienten des Thoriumnitrats. Der hierfür entscheidende Kreuzdiffusionskoeffizient D_{32} weist im System $Th(NO_3)_4$-HNO_3-H_2O einen doppelt so großen numerischen Wert auf wie im System $UO_2(NO_3)_2$-HNO_3-H_2O. Für den hier interessierenden Fall kann gefolgert werden, daß die scheinbaren Diffusionskoeffizienten mindestens um 10% von den Werten der Hauptdiffusionskoeffizienten abweichen.

Ähnlich große systematische Abweichungen sind auch bei anderen ternären Systemen, die Säuren enthalten, zu erwarten. Der Grund ist darin zu suchen, daß durch große Beweglichkeitsunterschiede der Kationen des Salzes und der Protonen der Säure große Kopplungsvorgänge hervorgerufen werden (Folgerung der Theorie von Gosting).

Das Verfahren mit den in einer analytischen Ultrazentrifuge eingebauten optischen Systeme zur Bestimmung der scheinbaren Diffusionskoeffizienten liefert für die Praxis hinreichend genaue Ergebnisse, sofern dieser systematische Fehler als vertretbar angesehen werden kann. Eine theoretische Interpretation des Konzentrationsverlaufes der gemessenen ternären Systeme (vgl.Kap.5.1.2) erscheint nach dieser Darstellung wenig sinnvoll.

5.2 Bestimmung des Stoffaustausches von Uranylnitrat aus wässriger salpetersaurer Lösung in verschiedene TBP/Dodecan-Mischungen

Die Untersuchungen des Stoffaustausches wurden bei 25°C mit der Schlieren- und Absorptionsoptik der analytischen Ultrazentrifuge durchgeführt.
Für die anorganische Phase wurde eine salpetersaure Lösung ($c(HNO_3)$ = 1 mol l^{-1}) mit einer TBP/Dodecan-Mischung als Extraktionsmittel, bei der die Konzentration an TBP von 0,642 bis 1,877 mol l^{-1} (18 bis 51 Volumenprozent an TBP, vgl.Tab.11-18) betrug, verwendet.
Zur Verringerung der zu erwartenden Kopplungsvorgänge bezüglich der Salpetersäure wurde die organische Phase mit wäßriger Salpetersäure der Konzentration c = 1 mol l^{-1} gesättigt. Die Anfangskonzentration der eingesetzten Uranylnitratlösung in der wäßrigen Phase betrug stets c_o =2,61· 10^{-2} mol l^{-1}.

5.2.1 Ergebnisse der schlierenoptischen Messungen

Wie schon im Kapitel 4.2.1 erwähnt, liefert die Schlierenoptik als Meßgröße den Brechungsindexgradienten als Funktion des Radius. Für ein Mehrkomponentensystem wird dabei die Summe aller auftretenden Konzentrationsänderungen pauschal erfaßt (vgl. Gleichung (69)). Das Brechungsindexinkrement der Salpetersäure kann aufgrund seines numerischen Wertes gegenüber dem des Uranylnitrats (vgl.Kap.4.1.1) in erster Näherung vernachlässigt werden, so daß in der vorliegenden Arbeit eine Auswertung der Ergebnisse, ähnlich wie in einem binären System, durchgeführt wurde (vgl.Kap.4.2.1).
Konzentrationsmessungen im Gleichgewicht, die zur Bestimmung der scheinbaren Verteilungskoeffizienten erfor-

derlich wären, sind mit dieser Optik ohne großen Meß- und Rechenaufwand nicht möglich. Mit der elektronischen Ausstattung der vorhandenen analytischen Ultrazentrifuge ist die Schlierenoptik praktisch nur für kurze Versuchszeiten geeignet.

Aus den über einen kurzen Zeitraum (Versuchsdauer bis zu 11 Minuten) aufgenommenen Schlierenaufnahmen wurden die Konzentrationsprofile des Uranylnitrats der anorganischen und organischen Phase unter Verwendung der Gleichung (83) ermittelt. Die Meßergebnisse sind in den Abbildungen 22 bis 25 dargestellt.

Zur Überprüfung der obengenannten Näherung bei der Auswertung extraktionskinetischer Messungen mit der Schlierenoptik aus wässriger salpetersaurer Lösung ($c(HNO_3) = 1$ mol l^{-1}) in eine TBP/Dodecan-Mischung (Volumenanteil des TBPs 30%) wurden die experimentell erhaltenen Konzentrationsprofile mit den Ergebnissen einer Rückrechnung verglichen. Die Rückrechnung wurde mit dem Verteilungskoeffizienten, der mit der Absorptionsoptik ermittelt wurde (vgl.Kap.5.2.2.2) und den entsprechenden scheinbaren Diffusionskoeffizienten bei den Uranylnitratkonzentrationen an der jeweiligen Phasengrenze gemäß den Gleichungen (34a) und (34b) durchgeführt. Im einzelnen wurden für die beschriebene Rückrechnung die folgenden Daten verwendet:

$D_I = 0{,}679 \cdot 10^{-5}$ cm^2/s,
$D_{II} = 0{,}225 \cdot 10^{-5}$ cm^2/s,
$c_o = 2{,}61 \cdot 10^{-2}$ mol l^{-1},
$K = 5{,}814$.

Hierbei ist: D_I = Diffusionskoeffizient der anorganischen Phase,
D_{II} = Diffusionskoeffizient der organischen Phase.

c_o = Anfangskonzentration des Uranylnitrats in der anorganischen Phase

K = Verteilungskoeffizient, der hier als Quotient von c^{II} / c^{I} definiert ist, c^{II} = Konzentration der organischen Phase und c^{I} = Konzentration der anorganischen Phase.

Die Ergebnisse sind bei vier verschiedenen Zeiten in den Abbildungen 22 bis 25 für die Schlierenoptik dargestellt. Für die experimentellen Konzentrationsverläufe wurden punktierte, für die theoretischen durchgezogene Linien verwendet. Diese Abbildungen zeigen besonders bei größeren Versuchszeiten eine gute Übereinstimmung zwischen den theoretischen und experimentellen Kurven.
Die Extraktion von Uranylnitrat mit TBP/Dodecan-Mischungen ist unter den hier gewählten Bedingungen bekanntlich diffusionskontrolliert /14,88/. Die erwähnte gute Übereinstimmung der experimentellen und theoretischen Konzentrationsverläufe zeigt die gute Anwendbarkeit der Schlierenoptik zur Untersuchung extraktionskinetischer Vorgänge. Diese Aussage gilt jedoch nur dann, wenn - wie im hier vorliegenden Fall - das Brechungsindexinkrement des Fremdelektrolyten gegenüber dem des zu extrahierenden Stoffes vernachlässigt werden kann (vgl.Kap.4.1.1). Weitere damit zusammenhängende Probleme werden im Kapitel 5.2.2 ausführlich diskutiert.

Die Ergebnisse der extraktionskinetischen Untersuchungen mit der Schlierenoptik gestatten auch die Bestimmung des Konzentrationsverhältnisses c^{I}/c^{II} - also des scheinbaren Verteilungskoeffizienten unter instationären Versuchsbedingungen -(c^{I}, c^{II} = Konzentration des Uranylnitrats in der anorganischen bzw. organischen Phase). Die Diskussion dieser Ergebnisse erfolgt im Kapitel 5.2.2.

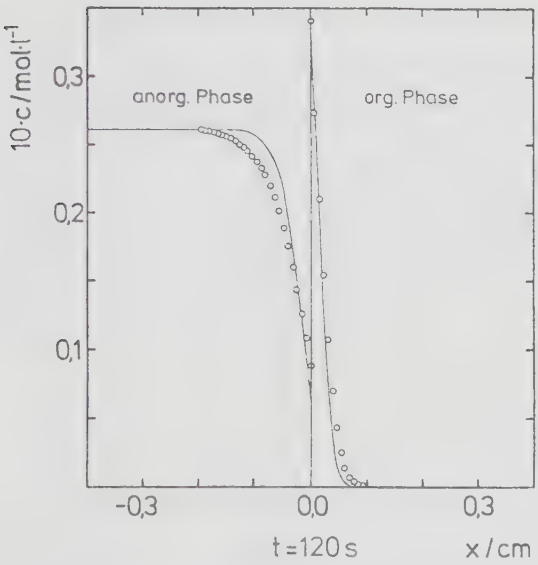

Abb. 21

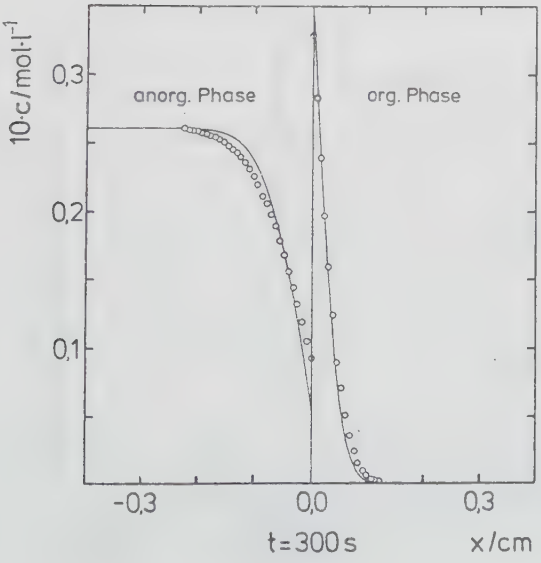

Abb. 22
Legende zu den Abbildungen 21 und 22 auf Seite 97

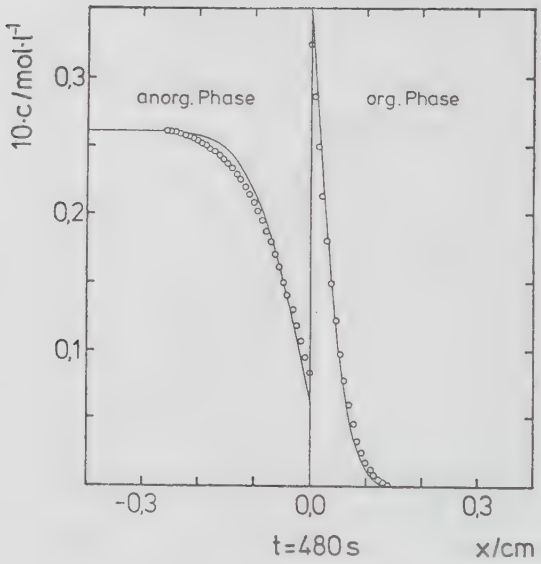

Abb. 23

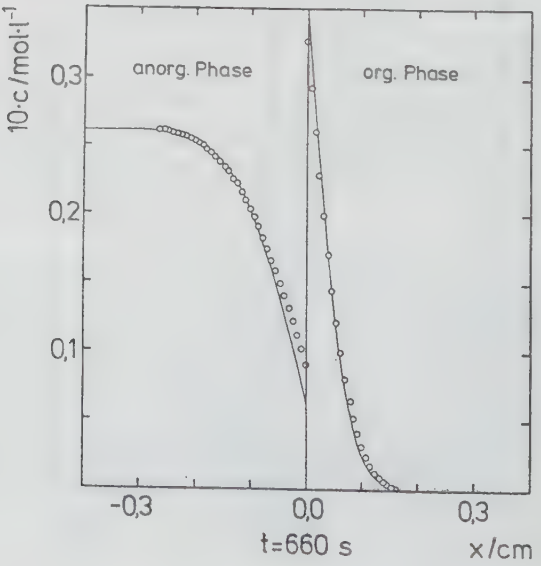

Abb. 24
Legende zu den Abbildungen 23 und 24 auf Seite 97

Legende zu den Abbildungen 21-24 auf den Seiten 95-96

Darstellung der mit der Schlierenoptik ermittelten Konzentrationsverläufe von Uranylnitrat beim Stofftausch von Uranylnitrat aus einer salpetersauren Lösung ($c(HNO_3)$ = 1 mol l^{-1}) in eine TBP/Dodecan-Mischung (TBP-Volumenanteil 30%) bei 25° C zu verschiedenen Zeiten nach der Überschichtung; die durchgezogenen Linien stellen die theoretischen, die punktierten Linien die experimentellen Kurvenverläufe dar, x = 0 ist hierbei die Phasengrenze.

5.2.2 Ergebnisse der absorptionsoptischen Messungen

5.2.2.1 Untersuchung der systematischen Fehler der Absorptionsoptik

Die Absorptionsoptik liefert - wie bereits mehrfach erwähnt (vgl.z.B. Kap.4.2.2) - die Extinktion als Funktion des Radius. Unter der Voraussetzung, daß der Extinktionskoeffizient, wenn das interessierende Kation oder Anion des Salzes in einem anderen Spektralbereich absorbiert als die übrigen in der Lösung vorhandenen Ionen, kann der Transport des Salzes unmittelbar verfolgt werden. Zur weiteren Bedingung muß allerdings gemacht werden, daß der Extinktionskoeffizient keine Funktion der Konzentration anderer Bestandteile ist.

Der Extinktionskoeffizient des Uranylnitrats kann in dem Mehrkomponentensystem Uranylnitrat-Salpetersäure-TBP/Dodecan, wie bereits im Kapitel 5.1.5 ausführlich erwähnt, durch Kopplungsvorgänge beeinflußt werden.

Die Kopplungsvorgänge verursachen in der Nähe der Phasengrenze Konzentrationsänderungen, die Einfluß auf den Extinktionskoeffizienten von Uranylnitrat nehmen können.

Im folgenden werden die Ergebnisse absorptionsoptischer Messungen (λ = 410 nm), die diesen Einfluß untersuchen sollen, vorgestellt. Auch diese Messungen wurden mit der analytischen Ultrazentrifuge durchgeführt.

Anorganische Phase

$10^3 c(UO_2(NO_3)_2)$ / mol/l	$c\ (HNO_3)$ / mol/l	$10^2\ \varepsilon\,(UO_2(NO_3)_2)$*
7,84	0,6	0,9074
7,84	1,0	0,9152
7,83	1,5	0,9301

Die Ergebnisse der hier durchgeführten Extinktionsmessungen der anorganischen Phase zeigen, daß der Extinktionskoeffizient des Uranylnitrats im wesentlichen unabhängig von der Salpetersäurekonzentration ist. Außerdem wurde der Einfluß der Tributylphosphatkonzentration auf den Extinktionskoeffizienten des Uranylnitrats (λ = 410 nm) der anorganischen Phase untersucht. Hierzu wurde die anorganische salpetersaure Lösung ($c(HNO_3)$ = 1 mol·l^{-1}) mit einer Tributylphosphat/Dodecan-Mischung (Volumenanteil des TBPs 30 %)

---

* Der Extinktionskoeffizient wird in dieser Arbeit durch folgende Zahlenwertgleichung definiert:
$E = \varepsilon \cdot d/(cm) \cdot c/(mol\ cm^{-3})$. Danach ist ε eine dimensionslose Größe.

gesättigt. Die mit dieser Lösung bei einer Konzentration des Aktinidensalzes von $c(UO_2(NO_3)_2) = 7{,}84 \cdot 10^{-3}$ mol l^{-1} durchgeführte Extinktionsmessung ergab einen Wert von $\varepsilon = 0{,}009188$. Dieses Ergebnis stimmt mit dem Wert von $\varepsilon = 0{,}009152$, der in Abwesenheit von TBP erhalten wurde, sehr gut überein. Die Übereinstimmung der Werte zeigt, daß der Einfluß der Tributylphosphatkonzentration auf den Extinktionskoeffizienten des Uranylnitrats der anorganischen Phase vernachlässigt werden kann.
In der organischen Phase wurde die Abhängigkeit des Extinktionskoeffizienten des Uranylnitrats von der Salpetersäurekonzentration untersucht. Hierbei wurden folgende Ergebnisse erzielt:

Organische Phase

$10^2 c(UO_2(NO_3)_2)$ / mol/l	$c_1(HNO_3)$ / mol/l	$c_2(HNO_3)$ / mol/l	$10^2 \varepsilon(UO_2(NO_3))$*
3,08	1,0	0,34	0,8309
3,10	1,5	0,36	0,8197
3,09	1,8	0,37	0,8164

Die durchgeführten Extinktionsmessungen in dieser Phase zeigen, daß die Sättigungskonzentration der Salpetersäure ($c_2(HNO_3)$) keinen Einfluß auf die Extinktionskoeffizienten des Uranylnitrats hat /89/.

Unter den hier vorliegenden Bedingungen, ist der Extinktionskoeffizient von Uranylnitrat der Konzentration dieses Salzes sowohl in der anorganischen als auch in

---

* siehe Anmerkung S. 98

der organischen Phase proportional.
Dies bedeutet: Mit der Absorptionsoptik sind im System $UO_2(NO_3)_2$ - HNO_3 - H_2O Konzentrationsprofile sowie scheinbare Verteilungskoeffizienten des Uranylnitrats unmittelbar meßbar.

5.2.2.2 Scheinbare Verteilungskoeffizienten

Die scheinbaren Verteilungskoeffizienten wurden mit Hilfe der Absorptionsoptik im Gleichgewicht aus den ermittelten Konzentrationsverhältnissen des Uranylnitrats in der anorganischen und organischen Phase bei verschiedenen TBP/Dodecan-Mischungen bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 19 zusammengefaßt.

In der graphischen Darstellung 27 sind die ermittelten scheinbaren Verteilungskoeffizienten in Abhängigkeit von der TBP-Konzentration dargestellt. Das Diagramm zeigt, daß mit zunehmender TBP-Konzentration die Verteilungskoeffizienten abnehmen, ein Minimum durchlaufen und wieder ansteigen. Die in der Literatur /90/ angegebenen Meßergebnisse zeigen einen ähnlichen Kurvenverlauf.

Die Fällung als Uranylhydroxid ist ein sehr gutes gravimetrisches Verfahren, um Uranylnitrat quantitativ bestimmen zu können. Es wurde deshalb der aus UV-Messungen erhaltene scheinbare Verteilungskoeffizient des Uranylnitrats mit dem auf gravimetrischem Wege erhaltene verglichen. Bei diesen Messungen bestand die organische Phase aus einer TBP/Dodecan-Mischung, wobei der Volumenanteil des TBPs 30% betrug. Hierbei wurden folgende Ergebnisse erzielt:

Ermittlung des scheinbaren Verteilungskoeffizienten von Uranylnitrat zwischen Salpetersäure ($c(HNO_3) = 1$ mol l^{-1}) und einer TBP/Dodecan-Mischung (Volumenanteil des TBPs 30%)

gravimetrisch	Absorptionsmessungen (Gleichgewichtswerte)
$c^I = 0{,}00416$ mol l^{-1} $c^{II} = 0{,}0229$ mol l^{-1} $K = 0{,}182$	$c^I = 0{,}00367$ mol l^{-1} $c^{II} = 0{,}0213$ mol l^{-1} $K = 0{,}172$

c^I = Konzentration von Uranylnitrat in der anorganischen Phase

c^{II} = Konzentration von Uranylnitrat in der organischen Phase

$K = c^I/c^{II}$ = scheinbarer Verteilungskoeffizient von Uranylnitrat

Die mit unterschiedlichen Methoden ermittelten Ergebnisse zeigen eine gute Übereinstimmung.

Zusätzlich zu den absorptionsoptischen Messungen der Konzentrationsprofile im Gleichgewicht wurden Versuche zur Ermittlung der Konzentrationsprofile unter instationären Bedingungen durchgeführt. Die Messungen wurden zunächst bei kleinen Zeiten und später, bedingt durch zeitlich immer geringfügiger werdende Konzentrationsänderungen, in größeren Zeitabständen durchgeführt. Die Meßergebnisse sind in den Tabellen 15 bis 18 zusammengefaßt.

In der Abbildung 25 ist das Verhältnis der Uranylnitrat-Konzentrationen in der anorganischen und organischen Phase $c^I\ (UO_2(NO_3)_2)\ /c^{II}\ (UO_2(NO_3)_2)$ bei verschiedenen TBP/Dodecan-Mischungen, die mit der Absorptionsoptik

(A2-D2) ermittelt wurden, in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. Zum Vergleich sind die Ergebnisse schlierenoptischer Messungen (A1-D1), die, wie bereits erwähnt, unter instationären Bedingungen erhalten wurden, eingetragen. Die Daten können den Tabellen 11 bis 14 entnommen werden. Die mit den beiden optischen Systemen erzielten Ergebnisse zeigen bei kurzen Versuchszeiten im Rahmen der experimentellen Genauigkeit eine gute Übereinstimmung. Dies läßt sich darauf zurückführen, daß mit beiden Verfahren - wie bereits ausführlich diskutiert - die Konzentration am Uranylnitrat unmittelbar verfolgt werden kann.

Die graphischen Darstellungen 25 und 26 zeigen, daß beim Stoffaustausch des Uranylnitrats aus der wäßrigen salpetersauren in die TBP-Phase am Anfang bei kleinen Zeiten größere Abweichungen vom Gleichgewichtswert auftreten, die um so kleiner werden, je kleiner die Diffusionsstromdichte durch die Grenzfläche ist. Die Diffusionsstromdichte wird nach dem ersten Fickschen Gesetz (vgl. Kap.2.1.1) wiederum durch die Konzentrationsgradienten der unabhängig wandernden Stoffe (in der anorganischen Phase: HNO_3, $UO_2(NO_3)_2$, TBP, in der organischen Phase: H_2O, HNO_3, $UO_2(NO_3)_2$, TBP) beeinflußt.

Die oben erwähnten Abweichungen der Werte der scheinbaren Verteilungskoeffizienten des Uranylnitrats vom Gleichgewichtswert können durch Kopplungsvorgänge, die eine zeitliche Änderung der Zusammensetzung der Phasen in der Nähe der Phasengrenze bewirken, erklärt werden. Daher sind die scheinbaren Verteilungskoeffizienten, die unter instationären Bedingungen gemessen wurden, in diesem ungerührten System zeitabhängig. Der mögliche Einwand, es könnte sich hierbei um Meßfehler handeln, die durch das optische System bedingt sind, konnte durch Extinktionsmessungen, die im Kapitel 5.2.2.1 beschrieben wurden, widerlegt werden.

Eine freie Grenzflächenkonvektion, die unmittelbar nach der Überschichtung entsteht, wurde z.B. im System Wasser-Benzol beim Übergang von n-Amylol /91/ aus der Wasserphase beobachtet. Sie konnte in dem hier vorliegenden System nicht festgestellt werden.

Tabelle 11

Einzeldaten zur schlierenoptischen Ermittlung des Stoffaustausches von Uranylnitrat aus salpetersaurer Lösung ($c(HNO_3)$ = 1 mol l^{-1}) in eine TBP/Dodecan-Mischung ($c(TBP)$ = 0,642 mol l^{-1} (18 Vol%))
Anfangskonzentration des Uranylnitrats in der anorganischen Phase zur Zeit t = 0: $c_o = 2{,}61 \cdot 10^{-2}$ mol l^{-1}

c^I = Uranylnitratkonzentration an der anorganischen Seite der Phasengrenze (x = 0)

c^{II} = Uranylnitratkonzentration an der organischen Seite der Phasengrenze (x = 0)

t = Versuchszeit nach der Überschichtung

Aufnahme	$\frac{t}{s}$	$\frac{c^I}{mol/l}$	$\frac{c^{II}}{mol/l}$	c^I/c^{II}
1	120	0,0102	0,0244	0,418
2	300	0,0107	0,0261	0,410
3	480	0,0109	0,0261	0,418
4	660	0,0111	0,0266	0,417

Tabelle 12

Einzeldaten zur schlierenoptischen Ermittlung des Stoffaustausches von Uranylnitrat aus salpetersaurer Lösung ($c(HNO_3)$ = 1 mol l^{-1}) in eine TBP/Dodecan-Mischung ($c(TBP)$ = 1,084 mol l^{-1} (30 Vol%))
Anfangskonzentration des Uranylnitrats in der anorganischen Phase zur Zeit t = 0: $c_o = 2{,}61 \cdot 10^{-2}$ mol l^{-1}
c^I = Uranylnitratkonzentration an der anorganischen Seite der Phasengrenze (x = 0)
c^{II} = Uranylnitratkonzentration an der organischen Seite der Phasengrenze (x = 0)
t = Versuchszeit nach der Überschichtung

Aufnahme	$\frac{t}{s}$	$\frac{c^I}{mol/l}$	$\frac{c^{II}}{mol/l}$	c^I/c^{II}
1	120	0,00882	0,0341	0,259
2	300	0,00926	0,0328	0,282
3	480	0,00834	0,0324	0,257
4	660	0,00920	0,0326	0,282
5	840	0,00898	0,0326	0,275

Tabelle 13

Einzeldaten zur schlierenoptischen Ermittlung des Stoffaustausches von Uranylnitrat aus salpetersaurer Lösung ($c(HNO_3)$ = 1 mol l^{-1}) in eine TBP/Dodecan-Mischung ($c(TBP)$ = 1,394 mol l^{-1} (38 Vol%)); Anfangskonzentration des Uranylnitrats in der anorganischen Phase zur Zeit t = 0: $c_o = 2{,}61 \cdot 10^{-2}$ mol l^{-1}

c^I = Uranylnitratkonzentration an der anorganischen Seite der Phasengrenze (x = 0)

c^{II} = Uranylnitratkonzentration an der organischen Seite der Phasengrenze (x = 0)

t = Versuchszeit nach der Überschichtung

Aufnahme	$\frac{t}{s}$	$\frac{c^I}{mol/l}$	$\frac{c^{II}}{mol/l}$	c^I/c^{II}
1	120	0,00537	0,0440	0,122
2	300	0,00630	0,0375	0,168
3	480	0,00750	0,0396	0,189
4	660	0,00741	0,0405	0,185

Tabelle 14

Einzeldaten zur schlierenoptischen Ermittlung des Stoffaustausches von Uranylnitrat aus salpetersaurer Lösung ($c(HNO_3)$ = 1 mol l^{-1}) in eine TBP/Dodecan-Mischung ($c(TBP)$ = 1,877 mol l^{-1} (51 Vol%))
Anfangskonzentration des Uranylnitrats in der anorganischen Phase zur Zeit t = 0: $c_o = 2{,}61 \cdot 10^{-2}$ mol l^{-1}

c^{-} = Uranylnitratkonzentration der anorganischen Seite der Phasengrenze (x = 0)

c^{II} = Uranylnitratkonzentration der organischen Seite der Phasengrenze (x = 0)

t = Versuchszeit nach der Überschichtung

Aufnahme	$\frac{t}{s}$	$\frac{c^I}{mol/l}$	$\frac{c^{II}}{mol/l}$	c^I/c^{II}
1	120	———	———	———
2	300	———	———	———
3	480	0,00684	0,0556	0,123
4	660	0,00683	0,0527	0,130
5	840	0,00846	0,0518	0,163

Bei der hier vorgegebenen Anfangskonzentration des Uranylnitrats ($c_o = 2{,}61 \cdot 10^{-2}$ mol l^{-1}) und der TBP-Konzentration der organischen Phase erhält man bei kurzen Versuchszeiten für beide Phasen einen unendlichen Konzentrationsgradienten, der keine Auswertung der Schlierendiagramme zuläßt.

Tabelle 15

Einzeldaten zur absorptionsoptischen Ermittlung des Stoffaustausches von Uranylnitrat aus salpetersaurer Lösung ($c(HNO_3)$ = 1 mol l^{-1}) in eine TBP/Dodecan-Mischung ($c(TBP)$ = 0,642 mol l^{-1} (18 Vol%))
Anfangskonzentration des Uranylnitrats in der anorganischen Phase zur Zeit t = 0: c_o = 2,61 · 10^{-2} mol l^{-1}
c^I = Uranylnitratkonzentration an der anorganischen Seite der Phasengrenze (x = 0)
c^{II} = Uranylnitratkonzentration an der organischen Seite der Phasengrenze (x = 0)
t = Versuchszeit nach der Überschichtung

Aufnahme	$\frac{t}{s}$	$\frac{c^I}{mol/l}$	$\frac{c^{II}}{mol/l}$	c^I/c^{II}
1	555	0,00994	0,0273	0,364
2	783	0,00972	0,0271	0,359
3	1004	0,00934	0,0267	0,350
4	1235	0,00913	0,0256	0,357
5	1491	0,00913	0,0255	0,358
6	1853	0,00945	0,0254	0,372
7	2259	0,01039	0,0270	0,385
8	4204	0,00994	0,0250	0,398
9	4959	0,00905	0,0243	0,372
10	6094	0,00875	0,0235	0,372

Tabelle 16

Einzeldaten zur absorptionsoptischen Ermittlung des Stoffaustausches von Uranylnitrat aus salpetersaurer Lösung ($c(HNO_3)$ = 1 mol l^{-1}) in eine TBP/Dodecan-Mischung ($c(TBP)$ = 1,084 mol l^{-1} (30 Vol%))
Anfangskonzentration des Uranylnitrats in der anorganischen Phase zur Zeit t = 0: c_o = 2,61·10^{-2} mol l^{-1}

c^I = Uranylkonzentration an der anorganischen Seite der Phasengrenze (x = 0)

c^{II} = Uranylnitratkonzentration an der organischen Seite der Phasengrenze (x = 0)

t = Versuchszeit nach der Überschichtung

Aufnahme	$\frac{t}{s}$	$\frac{c^I}{mol/l}$	$\frac{c^{II}}{mol/l}$	c^I/c^{II}
1	435	0,00878	0,0284	0,309
2	644	0.00871	0.0287	0.303
3	865	0.00802	0.0299	0.268
4	1068	0.00796	0.0302	0.264
5	1263	0.00760	0.0307	0.248
6	1479	0.00774	0.0305	0.254
7	1954	0.00752	0.0309	0.243
8	2662	0.00727	0.0310	0.235
9	4420	0.00731	0.0305	0.240
10	7489	0.00676	0.0288	0.235
11	9529	0.00672	0.0276	0.243
12	14544	0.00603	0.0274	0.220

Tabelle 17

Einzeldaten zur absorptionsoptischen Ermittlung des Stoffaustausches von Uranylnitrat aus salpetersaurer Lösung ($c(HNO_3) = 1$ mol l^{-1}) in eine TBP/Dodecan-Mischung ($c(TBP) = 1{,}394$ mol l^{-1} (38 Vol%))
Anfangskonzentration des Uranylnitrats in der anorganischen Phase zur Zeit $t = 0$: $c_o = 2{,}61 \cdot 10^{-2}$ mol l^{-1}
c^I = Uranylnitratkonzentration an der anorganischen Seite der Phasengrenze ($x = 0$)
c^{II} = Uranylnitratkonzentration an der organischen Seite der Phasengrenze ($x = 0$)
t = Versuchszeit nach der Überschichtung

Aufnahme	$\frac{t}{s}$	$\frac{c^I}{mol/l}$	$\frac{c^{II}}{mol/l}$	c^I/c^{II}
1	954	0,00633	0,0592	0,107
2	1380	0.00546	0.0532	0.103
3	1609	0.00526	0.0508	0.104
4	2100	0.00486	0.0481	0.101
5	2683	0.00479	0.0469	0.102
6	2920	0.00477	0.0446	0.107
7	6678	0.00393	0.0378	0.104
8	9961	0.00386	0.0357	0.108
9	10149	0.00372	0.0350	0.106
10	13234	0.00363	0.0328	0.111

Tabelle 18

Einzeldaten zur absorptionsoptischen Ermittlung des Stoffaustausches von Uranylnitrat aus salpetersaurer Lösung ($c(HNO_3)$ = 1 mol l^{-1}) in eine TBP/Dodecan-Mischung ($c(TBP)$ = 1,877 mol l^{-1} (51 Vol%))
Anfangskonzentration des Uranylnitrats in der anorganischen Phase zur Zeit t = 0: c_o = 2,61·10^{-2} mol l^{-1}
c^I = Uranylnitratkonzentration an der anorganischen Seite der Phasengrenze (x = 0)
c^{II} = Uranylnitratkonzentration an der organischen Seite der Phasengrenze (x = 0)
t = Versuchszeit nach der Überschichtung

Aufnahme	$\frac{t}{s}$	$\frac{c^I}{mol/l}$	$\frac{c^{II}}{mol/l}$	c^I/c^{II}
1	545	0,00863	0,0415	0,208
2	742	0,00794	0,0434	0,183
3	964	0,00703	0,0415	0,169
4	1257	0,00602	0,0408	0,147
5	1537	0,00563	0,0419	0,134
6	2659	0,00545	0,0429	0,127
7	3057	0,00536	0,0437	0,123
8	3671	0,00524	0,0437	0,120
9	9630	0,00476	0,0449	0,106
10	9791	0,00453	0,0447	0,101
11	14634	0,00447	0,0429	0,104
12	14864	0,00435	0,0429	0,101

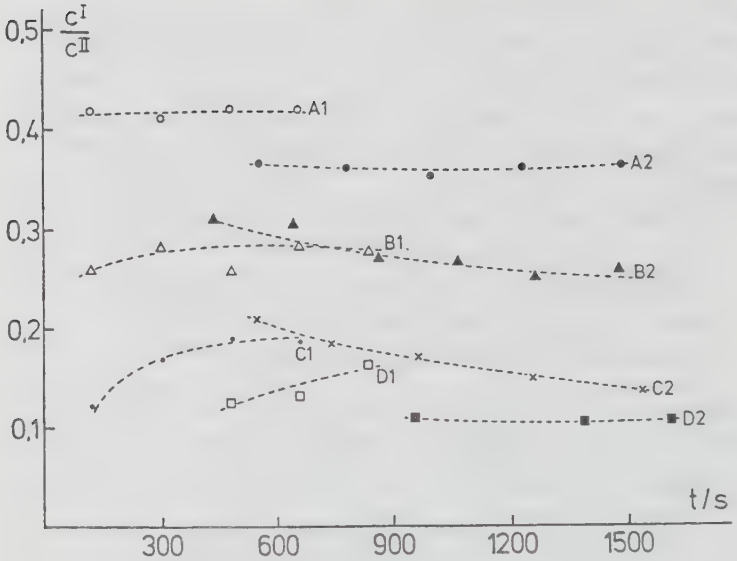

Abb. 25

Bestimmung des zeitabhängigen Konzentrationsverhältnisses c^I/c^{II} von Uranylnitrat beim Stoffaustausch von Uranylnitrat aus einer salpetersauren Lösung ($c(HNO_3)$ = 1 mol l^{-1}) in verschiedene TBP/Dodecan-Mischungen mit Hilfe der Schlieren-(A1-D1) und der Absorptionsoptik (A2-D2)

c^I = Konzentration des Uranylnitrats an der anorganischen Seite der Phasengrenze

c^{II} = Konzentration des Uranylnitrats an der organischen Seite der Phasengrenze

Volumenanteil des TBPs:

Messungen mit der Schlierenoptik	Messungen mit der Absorptionsoptik
○ = 18 %	● = 18 %
△ = 30 %	▲ = 30 %
* = 38 %	× = 38 %
□ = 51 %	■ = 51 %

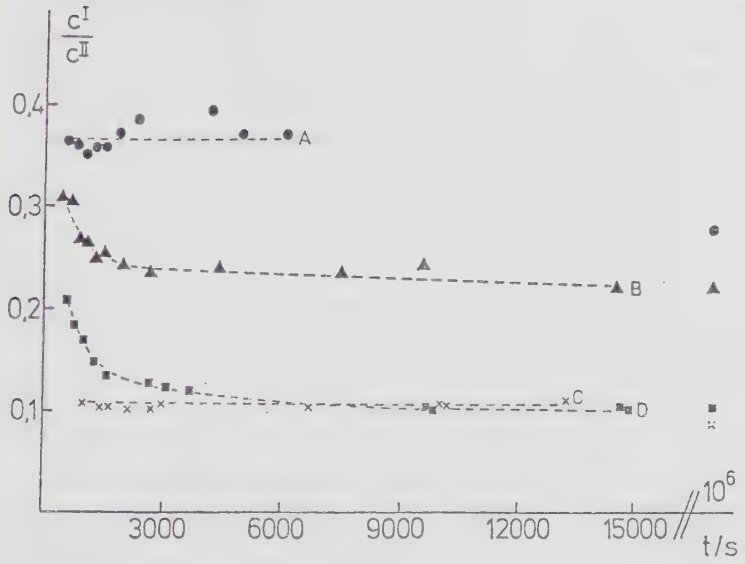

Abb. 26

Bestimmung des zeitabhängigen Konzentrationsverhältnisses c^I/c^{II} von Uranylnitrat beim Stoffaustausch von Uranylnitrat aus einer salpetersauren Lösung ($c(HNO_3)$ = 1 mol l^{-1}) in verschiedene TBP/Dodecan-Mischungen mit Hilfe der Absorptionsoptik (A2-D2)

c^I = Konzentration des Uranylnitrats an der anorganischen Seite der Phasengrenze

c^{II} = Konzentration des Uranylnitrats an der organischen Seite der Phasengrenze

Volumenanteil des TBPs:

● = 18 %

▲ = 30 %

× = 38 %

■ = 51 %

Tabelle 19

Me3daten zur absorptionsoptischen Bestimmung des Verteilungskoeffizienten K von Uranylnitrat (Gleichgewichtswerte) aus salpetersaurer Lösung ($c(HNO_3)$ = 1 mol l^{-1}) in verschiedene TBP/Dodecan-Mischungen bei 25°C

c(TBP) = Konzentration von Tributylphosphat in Dodecan

c^I = Konzentration von Uranylnitrat in der anorganischen Phase

c^{II} = Konzentration von Uranylnitrat in der organischen Phase

K = c^I/c^{II} = Verteilungskoeffizient von Uranylnitrat

Anfangskonzentration von Uranylnitrat

$c_o = 2{,}61 \cdot 10^{-2}$ mol l^{-1}

Lösung	$\frac{c(TBP)}{mol/l}$	$\frac{c(TBP)}{Vol\ \%}$	$\frac{c^I}{mol/l}$	$\frac{c^{II}}{mol/l}$	K
1	0,642	18	0,00612	0,0220	0,278
2	1,084	30	0,00367	0,0213	0,172
3	1,394	38	0,00249	0,0286	0,087
4	1,877	51	0,00302	0,0287	0,105

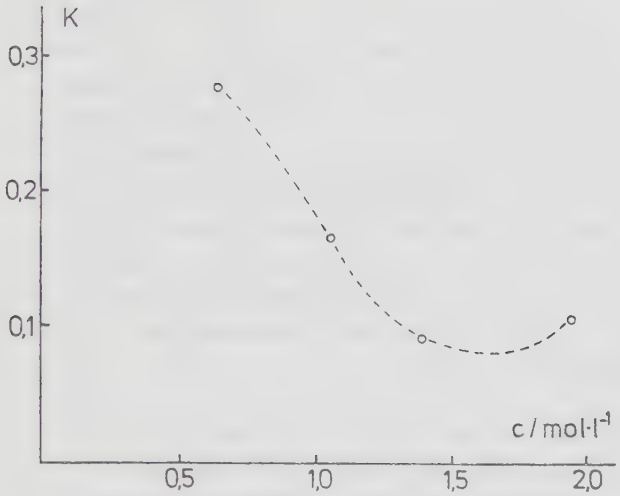

Abb. 27

Absorptionsoptische Bestimmung des Verteilungskoeffizienten K von Uranylnitrat (Gleichgewichtswerte) aus salpetersaurer Lösung ($c(HNO_3)$ = 1 mol l^{-1}) in verschiedene TBP/Dodecan-Mischungen bei 25°C

$K = c^{I}/c^{II}$ (c^{I}, c^{II} = Konzentration des Uranylnitrats in der anorganischen bzw. organischen Phase)

c = Konzentration von Tributylphosphat in Dodecan

Anfangskonzentration von Uranylnitrat

$c_o = 2{,}61 \cdot 10^{-2}$ mol l^{-1}

5.2.2.3 Extraktionskinetische Untersuchungen

Zusätzlich zur Ermittlung von Verteilungskoeffizienten wurde der Einsatz der Absorptionsoptik zur Untersuchung der Extraktionskinetik geprüft. Hierzu wurden die experimentellen Konzentrationsprofile analog den mit Hilfe der Schlierenoptik erhaltenen Meßergebnissen ausgewertet. Für die erforderliche Rückrechnung der Konzentrationsprofile der Absorptionsoptik wurden die gleichen Werte der Diffusions- und Verteilungskoeffizienten wie für die Ergebnisse der Schlierenmessungen verwendet. Die Daten sind im Kapitel 5.2.1 angegeben.

In den Abbildungen 28 bis 31 sind die Ergebnisse, die mit Hilfe der Absorptionsoptik erhalten wurden, dargestellt. Die graphischen Darstellungen zeigen bei allen Versuchszeiten eine gute Übereinstimmung zwischen den theoretischen und experimentellen Kurven. Die Ergebnisse bestätigen sehr gut - wie bereits von anderen Autoren festgestellt - , daß die Extraktion von Uranylnitrat aus wässriger Salpetersäure ($c(HNO_3)$ = 1 mol l^{-1}) mit einer TBP/Dodecan-Mischung (Volumenanteil des TBPs 30%) /14,88/ ein diffusionskontrollierter Prozeß ist.
Die gute Übereinstimmung der experimentellen und theoretischen Ergebnisse kann damit erklärt werden, daß mit beiden optischen Systemen in erster Näherung nur die Änderung der Konzentration der Urankomponente gemessen wird. Bei der Schlierenoptik ist dies - wie bereits mehrfach erwähnt - darauf zurückzuführen, daß das Brechungsindexinkrement der Salpetersäure gegenüber dem des Uranylnitrats vernachlässigt werden kann (vgl. Kap.4.1.1). Bei der Absorptionsoptik dagegen werden die Extinktionskoeffizienten des Uranylnitrats durch Konzentrationsänderungen der Salpetersäure und des TBPs nicht beeinflußt (vgl. Kap.

5.2.2.1). Unter diesen Bedingungen ist die Schlieren - und Absorptionsoptik für ternäre Systeme zu extraktionskinetischen Untersuchungen geeignet.

Es muß jedoch in Betracht gezogen werden, daß die Gleichungen (34a) und (34b) mit der die Rückrechnungen durchgeführt wurden, nicht die Konzentrationsabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten berücksichtigen. Ferner wird angenommen, daß der Wert des Diffusionskoeffizienten im Innern der Lösung der gleiche ist, wie in der Nähe der Phasengrenze. Schließlich werden Kopplungen der Stoffströme von Salpetersäure und Uranylnitrat, ausgeschlossen, da die Kreuzdiffusionskoeffizienten willkürlich gleich Null gesetzt werden (vgl. Kap.5.1.5).

Wie Berechnungen der Kreuzdiffusionskoeffizienten mit einer Näherungsmethode von Gosting (vgl. Kap.5.1.5) und Untersuchungen am System $Th(NO_3)_4$ - HNO_3 - H_2O im eigenen Arbeitskreis /75/ zeigten, ist die pauschale Annahme vernachlässigbarer Kopplungsvorgänge am wenigsten berechtigt. Der Kreuzdiffusionskoeffizient D_{32} von Salpetersäure weist einen hohen Wert auf, d.h. neben $UO_2(NO_3)_2$ wird durch den Konzentrationsgradienten dieser Substanz auch eine beträchtliche Menge an Salpetersäure transportiert.

Daß dieser Kreuzdiffusionskoeffizient nicht zu vernachlässigen ist, zeigen auch die Stoffaustauschuntersuchungen von W. Nitsch /92/, der bei der Urankomplexierung mit Tributylphosphat feststellte, daß die Salpetersäurekonzentration der organischen Phase im Bereich kleiner Versuchszeiten weit über das Gleichgewicht hinausläuft.

Konvektionsvorgänge, die vor allem bei hohen Stoffströmen auftreten und von H.T. Hahn /18/ bei hoher Urankonzentration beobachtet wurden, konnten in dem hier untersuchten Konzentrationsbereich nicht festgestellt werden. Auch das

Vorhandensein einer Barriere konnte ausgeschlossen werden, da experimentelle und rückgerechnete Werte eine gute Übereinstimmung zeigten.

Tabelle 20

Einzeldaten zur absorptionsoptischen Ermittlung des Stoffaustausches von Uranylnitrat aus salpetersaurer Lösung der Konzentration $c(HNO_3) = 1$ mol l^{-1} in eine TBP/Dodecan-Mischung (TBP-Volumenanteil 30%) bei 25°C
x = Ortskoordinate bezogen auf die Phasengrenze (x = 0), vgl. Seite 123
anorganische Phase, Abbildung t = 1065 s

c^I = experimentell ermittelte Konzentration von Uranylnitrat
c^{I*} = theoretisch berechnete Konzentration von Uranylnitrat

Anfangskonzentration von Uranylnitrat: $c_o = 0{,}261 \cdot 10^{-1}$ mol/l
Konzentration an der Phasengrenze $(c^I)_{x=0} = 0{,}676 \cdot 10^{-2}$ mol/l

$\frac{x}{cm}$	$\frac{10\ c^I}{mol/l}$	$\frac{10\ c^{I*}}{mol/l}$
0,0000	0,0676	0,0607
-0,0084	0,0780	0,0716
-0,0168	0,0885	0,0826
-0,0252	0,0973	0,0934
-0,0336	0,1053	0,1041
-0,0420	0,1181	0,1146
-0,0505	0,1287	0,1250
-0,0589	0,1372	0,1349
-0,0673	0,1458	0,1445
-0,0757	0,1544	0,1538
-0,0841	0,1609	0,1627
-0,0925	0,1717	0,1712
-0,1093	0,1804	0,1868
-0,1261	0,1956	0,2006
-0,1430	0,2079	0,2127
-0,1598	0,2198	0,2229

Fortsetzung von Tabelle 20

$\frac{x}{cm}$	$\frac{10\ c^{I}}{mol/l}$	$\frac{10\ c^{I*}}{mol/l}$
-0,1934	0,2308	0,2384
-0,2271	0,2449	0,2484
-0,2607	0,2553	0,2545
-0,2943	0,2584	0,2578

Tabelle 21

Einzeldaten zur absorptionsoptischen Ermittlung des Stoffaustausches von Uranylnitrat aus salpetersaurer Lösung der Konzentration $c(HNO_3) = 1$ mol l^{-1} in eine TBP/Dodecan-Mischung (TBP-Volumenanteil 30%) bei 25°C
x = Ortskoordinate bezogen auf die Phasengrenze (x = 0), vgl. Seite 123
organische Phase, Abbildung t = 1065 s

c^{II} = experimentell ermittelte Konzentration von Uranylnitrat
c^{II*} = theoretisch berechnete Konzentration von Uranylnitrat

Anfangskonzentration von Uranylnitrat: c = 0,0000 mol l^{-1}
Konzentration an der Phasengrenze $(c^{II})_{x=0}$ = 0,02908 mol l^{-1}

$\frac{x}{cm}$	$\frac{10\ c^{II}}{mol/l}$	$\frac{10\ c^{II*}}{mol/l}$
0,0000	0,2908	0,3526
0,0084	0,2697	0,3186
0,0168	0,2383	0,2851
0,0252	0,2072	0,2526
0,0336	0,1786	0,2214
0,0420	0,1562	0,1920
0,0505	0,1281	0,1644

Fortsetzung von Tabelle 21

$\frac{x}{cm}$	$\frac{10\ c^{II}}{mol/l}$	$\frac{10\ c^{II*}}{mol/l}$
0,0589	0.1062	0.1395
0.0673	0.0885	0.1169
0.0757	0.0729	0.0969
0.0841	0.0592	0.0794
0.0925	0.0438	0.0642
0.1093	0.0285	0.0405
0.1267	0.0163	0.0243
0.1430	0.0060	0.0138
0.1598	0.0000	0.0075

Legende zu den Abbildungen 28-31 auf den Seiten 122 - 123

Darstellung der mit der Absorptionsoptik gemessenen Konzentrationsverläufe von Uranylnitrat beim Stoffaustausch von Uranylnitrat aus einer salpetersauren Lösung ($c(HNO_3) = 1$ mol l^{-1}) in eine TBP/Dodecan-Mischung (TBP-Volumenanteil 30%) bei 25° C zu verschiedenen Zeiten nach der Überschichtung; die durchgezogenen Linien stellen die theoretischen, die punktierten Linien die experimentellen Kurvenverläufe dar, x = 0 ist hierbei die Phasengrenze.

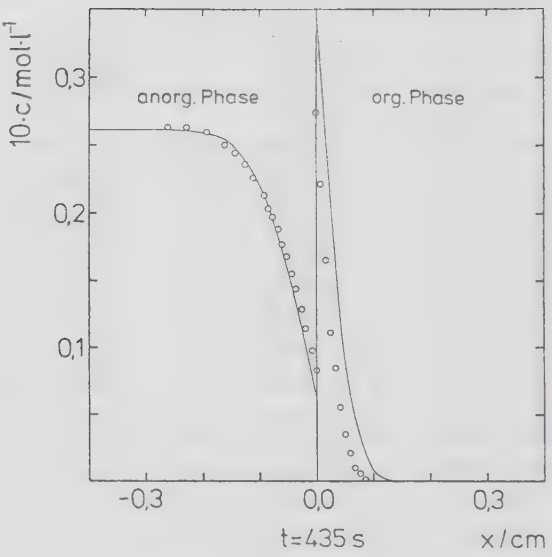

Abb. 28

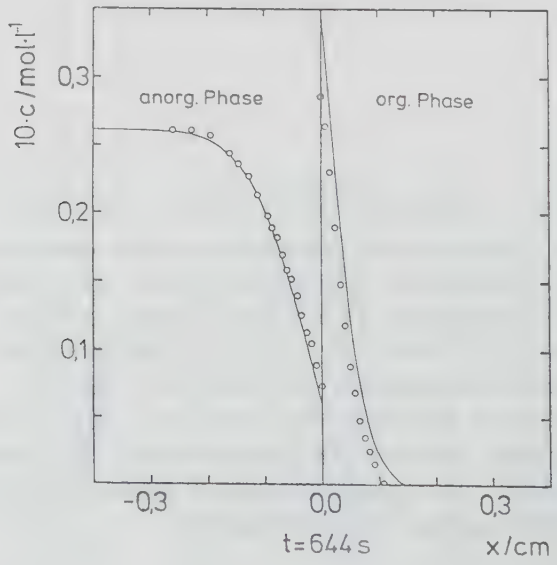

Abb. 29
Legende zu den Abbildungen 28 und 29 auf Seite 121

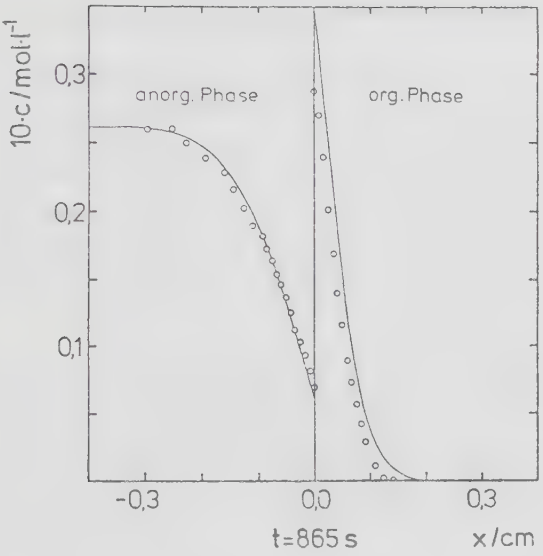

Abb. 30

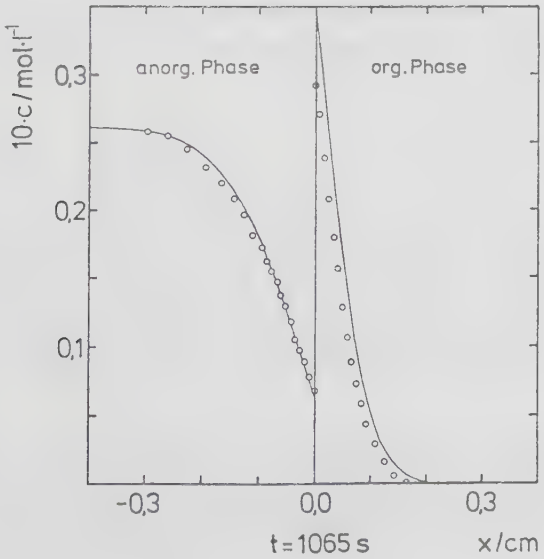

Abb. 31
Legende zu den Abbildungen 30 und 31 auf Seite 121

5.3 Bestimmung der molaren Masse des Uranylnitrat-Tributylphosphat-Komplexes

Die Ermittlung der molaren Masse des Uranylnitrat-Tributylphosphat-Komplexes in TBP/Dodecan wurde bisher mit keinem Absolutverfahren durchgeführt /12,13/. Es wurde deshalb die molare Masse des Uranylnitrat-Tributylphosphat-Komplexes in einer TBP/Dodecan-Mischung (Volumenanteil des TBPs 30%) mit Hilfe der Absorptionsoptik einer analytischen Ultrazentrifuge bei 25°C bestimmt.

Die Werte der scheinbaren molaren Masse wurden nach Gleichung (52) direkt aus den Steigungen $(d\ln E)/d(r^2)$ der Funktionen $\ln E = f(r^2)$ ermittelt (vgl.Kap.4.3). Der Verlauf einer solchen Funktion $\ln E = f(r^2)$ ergibt bei einer in Bezug auf die molare Masse einheitlichen Substanz immer eine Gerade. Diesen Sachverhalt zeigt die graphische Darstellung der Funktion $\ln E = f(r^2)$ bei einer Massenkonzentration des Uranylnitrats von $c_o^* = 1{,}589 \cdot 10^{-2}$ g cm^{-3} (vgl.Abb.33).
Für das partielle spezifische Volumen wurde ein Wert von $\tilde{v}_2 = 0{,}214$ cm^3 g^{-1} eingesetzt (vgl.Kap.3.3).

Die ermittelten Ergebnisse der scheinbaren molaren Masse M_{app} sind in Tabelle 22 zusammengefaßt. In der Abbildung 32 ist M_{app} in Abhängigkeit von der Uranylnitrat-Anfangsmassenkonzentration c_o^* - also der Massenkonzentration vor Beginn der Sedimentation - dargestellt. Die dieser Darstellung zu entnehmenden Werte zeigen nur eine geringfügige Abhängigkeit von der Konzentration c_o^*.

Mit Hilfe einer linearen Ausgleichsrechnung über alle Werte (vgl.Tab.22) wurde für M_{app} bei der Anfangsmassenkonzentration c_o^* gleich Null folgender numeri-

scher Wert ermittelt: 945,77 g/mol. Der relative Fehler bei dieser Bestimmungsmethode liegt bei etwa $\pm$ 5%.

Wie Leitfähigkeitsmessungen von B. Rösel /61/ bestätigen, handelt es sich in diesem System um Nichtelektrolyte. Für ein solches System wird als Grenzwert der scheinbaren molaren Masse bei verschwindender Polymerkonzentration der wahre Wert der molaren Masse erhalten. Im Gegensatz dazu ist bei den Elektrolytlösungen der Grenzwert der scheinbaren molaren Masse M_{app}^{o} nach der Lamm-Williams-Gleichung (vgl. Kap. 2.2.2) von der Ladungszahl des Polymerelektrolyten und den Aktivitätskoeffizienten abhängig. Im vorliegenden Nichtelektrolytsystem ist die Konzentrationsabhängigkeit der scheinbaren molaren Masse nur sehr gering. Daraus folgt /53/, daß die Konzentrationsabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten vernachlässigbar klein ist. Dieser Sachverhalt wird auch durch die Ergebnisse der Diffusionsmessungen in diesem System (vgl. Kap. 5.1.4) bestätigt.
Das Ergebnis (M_{app}^{o} = 945,77 g/mol) stimmt im Rahmen der experimentellen Genauigkeit mit dem aus den Molmassen der einzelnen Bestandteile errechneten Wert eines für $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2$ TBP-Komplexes/93 - 98/ von 926,84 g/mol gut überein.

Tabelle 22

Meßdaten zur Bestimmung der molaren Masse im System $UO_2(NO_3)_2$ - TBP/Dodecan (Volumenanteil des TBPs 30%) bei 25°C

c_a^o = Anfangskonzentrationen von $UO_2(NO_3)_2$

c_o^* = Anfangsmassenkonzentration von $UO_2(NO_3)_2$

Lösung	$10\ c_a^o$ / mol/l	$10^3\ c_o^*$ / g/cm³	M_{app} / g/mol
1	0,809	3,190	954,5
2	2,424	9,551	979,8
3	4,032	15,889	937,7
4	5,632	22,194	986,0
5	7,181	28,298	1067,3
6	8,760	34,523	980,6

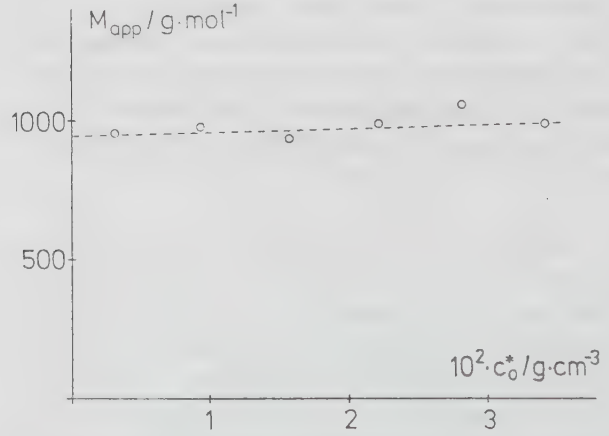

Abb. 32

Darstellung der scheinbaren molaren Masse M_{app} als Funktion der Anfangsmassenkonzentration c_o^* im System $UO_2(NO_3)_2$ - TBP/Dodecan (Volumenanteil des TBPs 30%) bei 25° C

c_o^* = Anfangsmassenkonzentration des $UO_2(NO_3)_2$

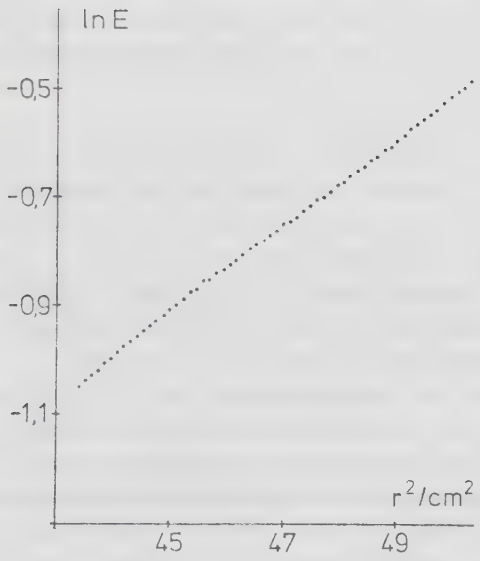

Abb. 33

Darstellung der Funktion in $E = f(r^2)$; Ermittlung von M_{app} bei einer Massenkonzentration des Uranylnitrats von $c_o^* = 1{,}589 \cdot 10^{-2}$ g cm^{-3}

6 Zusammenfassung

Hauptziel der vorliegenden Arbeit war die Prüfung der Einsatzmöglichkeit der Absorptions- und Schlierenoptik einer analytischen Ultrazentrifuge zur Untersuchung von Verteilungskoeffizienten sowie zur Messung der Extraktionskinetik. Im einzelnen wurden folgende Messungen durchgeführt:

Die Diffusionskoeffizienten von Uranylnitrat in Wasser wurden bei 25°C mit Hilfe einer analytischen Ultrazentrifuge bestimmt. Die Messungen wurden im Konzentrationsbereich $0,2 \leq 10^2 c(UO_2(NO_3)_2)/\text{mol } l^{-1} \leq 13,96$ sowohl mit der Schlierenoptik ($c(UO_2(NO_3)_2) \geq 2,01 \cdot 10^{-2}$ mol l^{-1}) als auch mit der Absorptionsoptik bei einer Wellenlänge von λ = 410 nm vorgenommen.
Der experimentelle Kurvenverlauf des Diffusionskoeffizienten von Uranylnitrat wurde mit den über die Nernst-Hartley-Beziehung theoretisch berechneten Werten verglichen. Dieser Vergleich zwischen der experimentellen und der theoretischen Konzentrationsabhängigkeit läßt keine Übereinstimmung erkennen. Als mögliche Erklärung dieser Diskrepanz werden sowohl die Hydrolyse des Uranylkations als auch der Widerspruch der Nernst-Hartley-Gleichung zur Theorie der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse diskutiert.

Mit Hilfe der Schlierenoptik wurden das Diffusionsverhalten des Uranylnitrats in salpetersaurer Lösung und in Tributylphosphat (TBP)/Dodecan-Mischungen untersucht. Es wurden mit dieser Optik die scheinbaren Diffusionskoeffizienten von Uranylnitrat in verschieden konzentrierten Salpetersäuren ($c(HNO_3)$ = 1 mol l^{-1} bis 5 mol l^{-1}) bei 25° C im Bereich der Uranylnitratkonzentration $1,31 \leq 10^2 c(UO_2(NO_3)_2)/\text{mol } l^{-1} \leq 17,97$ bestimmt. Die Konzen-

trationsverläufe dieser Größe zeigen im untersuchten Konzentrationsbereich bei $c(UO_2(NO_3)_2) \geq 4 \cdot 10^{-2}$ mol l^{-1} nur eine geringe Abhängigkeit von den Salpetersäurekonzentrationen. Im Gegensatz zum binären System $UO_2(NO_3)_2 - H_2O$ sind bei allen experimentellen Kurven des untersuchten ternären Systems keine stark ausgeprägten Minima zu erkennen.
Die Auswertung der Ergebnisse des ternären Systems erfolgte mit einer vereinfachten Gleichung, die exakt nur für binäre Systeme gilt. Die dadurch bedingten systematischen Fehler des scheinbaren Diffusionskoeffizienten werden eingehend diskutiert.

Die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von TBP wurde in der organischen Mischung TBP/Dodecan im Bereich der TBP-Konzentration $1{,}085 \leq c(TBP)/\text{mol } l^{-1} \leq 1{,}763$ untersucht. Das Ergebnis zeigt eine lineare Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von TBP, die auf eine lineare Abhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten von der TBP-Konzentration zurückgeführt werden kann.

Die Bestimmung des scheinbaren Diffusionskoeffizienten von Uranylnitrat in TBP/Dodecan wurde bei 25° C mit der Absorptionsoptik bei einer Wellenlänge von 410 nm durchgeführt. Die Messungen zeigen eine lineare Konzentrationsabhängigkeit des scheinbaren Diffusionskoeffizienten von Uranylnitrat in der TBP/Dodecan-Mischung (Volumenanteil des TBPs 30%). Der untersuchte Bereich der Uranylnitratkonzentration betrug: $2{,}42 \leq 10^2 c(UO_2(NO_3)_2)/\text{mol } l^{-1} \leq 8{,}76$.

Die Ermittlung der molaren Masse des Uranylnitrat-Tributylphosphat-Komplexes in TBP/Dodecan wurde bisher mit keinem Absolutverfahren durchgeführt. Es wurde des-

halb die molare Masse des Uranylnitrat-Tributylphosphat-Komplexes in einer TBP/Dodecan-Mischung (Volumenanteil des TBPs 30%) mit Hilfe der Absorptionsoptik bei 25° C bestimmt. Im Konzentrationsbereich $0{,}8094 \leq 10^2 c(UO_2(NO_3)_2)/\text{mol } l^{-1} \leq 8{,}760$ wurde eine molare Masse von 946 g mol^{-1} ermittelt, die im Rahmen der experimentellen Genauigkeit mit dem Literaturwert des $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2$ TBP - Komplexes gut übereinstimmt.

Um die Einsatzmöglichkeit der Schlieren- und Absorptionsoptik der analytischen Ultrazentrifuge zur Bestimmung von Verteilungskoeffizienten sowie zur Untersuchung der Extraktionskinetik an ungerührten Systemen prüfen zu können, mußte ein Spezialzellmittelstück konstruiert werden. Außerdem mußten Näherungsverfahren zur Auswertung der Meßergebnisse entwickelt werden.

Die Untersuchungen des Stoffaustausches und die Bestimmung der Verteilungskoeffizienten wurden bei 25° C durchgeführt. Als anorganische Phase wurde eine salpetersaure Lösung ($c(HNO_3) = 1$ mol l^{-1}) mit einer Uranylnitratkonzentration von $c = 2{,}61 \cdot 10^{-2}$ mol l^{-1} verwendet. Die organische Phase bestand aus einer TBP/Dodecan-Mischung als Extraktionsmittel, deren Konzentration an TBP von 0,642 bis 1,877 mol l^{-1} (Volumenanteil des TBPs 18 bis 51%) variiert wurde. An diesem System werden die Vor- und Nachteile der verschiedenen Optiken der analytischen Ultrazentrifuge bei Extraktionsuntersuchungen aufgezeigt.

Aus den über einen kurzen Zeitraum (Versuchsdauer bis zu 11 Minuten) aufgenommenen S c h l i e r e n a u f n a h m e n wurden die Konzentrationsprofile des Uranylnitrats in der anorganischen und organischen Phase ermittelt.

Die mit Hilfe der Schlierenoptik und unter Verwendung der vorgenannten Näherung experimentell erhaltenen Konzentrationsprofile von Uranylnitrat aus salpetersaurer Lösung ($c(HNO_3)$ = 1 mol l^{-1}) in eine TBP/Dodecan-Mischung (Volumenanteil des TBPs 30%) wurden mit den Ergebnissen einer Rückrechnung verglichen. Die Rückrechnung erfolgte unter Verwendung mit den in der vorliegenden Arbeit ermittelten Werten der scheinbaren Diffusionskoeffizienten und des scheinbaren Verteilungskoeffizienten sowie unter der Annahme, daß die Diffusion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist.
Unter den hier gewählten Bedingungen wurde eine gute Übereinstimmung zwischen den theoretischen und experimentellen Konzentrationsprofilen erreicht, die den bekannten diffusionskontrollierten Austausch von Uranylnitrat in diesem System bestätigt. Dieses Ergebnis zeigt die gute Anwendbarkeit der Schlierenoptik zur Untersuchung extraktionskinetischer Vorgänge, wenn - wie im vorliegenden Fall - das Brechungsindexinkrement der Salpetersäure gegenüber dem des Uranylnitrats vernachlässigt werden kann.

Bei der Bestimmung des Stoffaustausches und der Verteilungskoeffizienten im System $UO_2(NO_3)_2$ - HNO_3 - H_2O// TBP/Dodecan mit Hilfe der A b s o r p t i o n s o p t i k wurden die systematischen Fehler, die bei diesen Extinktionsmessungen auftreten können, untersucht. In diesem System treten Konzentrationsunterschiede auf, die durch Kopplungsvorgänge des Uranylnitrats hervorgerufen werden. Es wurde deshalb der Einfluß der Salpetersäurekonzentration im Bereich $0,6 \leq c(HNO_3)/\text{mol } l^{-1} \leq 1,5$ auf den Extinktionskoeffizienten des Aktinidensalzes ($c(UO_2(NO_3)_2$ = $7,84 \cdot 10^{-3}$ mol l^{-1}) in der anorganischen Phase untersucht. Die Ergebnisse zeigen, daß der Extinktionskoeffizient des Uranylnitrats im wesentlichen unabhängig von der Salpetersäurekonzentration ist.

Außerdem wurde der Einfluß der Tributylphosphatkonzentration auf den Extinktionskoeffizienten des Uranylnitrats in der anorganischen Phase geprüft. Hierzu wurde die salpetersaure Lösung ($c(HNO_3)$ = 1 mol l^{-1}) mit einer TBP/Dodecan-Mischung (Volumenanteil des TBPs 30%) gesättigt. Die Konzentration des Uranylnitrats betrug $c(UO_2(NO_3)_2) = 7{,}84 \cdot 10^{-3}$ mol l^{-1}. Die mit dieser Lösung durchgeführte Extinktionsmessung ergab im Rahmen der experimentellen Genauigkeit den gleichen Wert, wie die einer Lösung mit gleicher Uranylnitratkonzentration, die kein TBP enthielt.
In der organischen Phase wurde die Abhängigkeit der Extinktionskoeffizienten des Uranylnitrats von der Salpetersäurekonzentration untersucht. Die Ergebnisse zeigen ebenfalls, daß die Konzentration der Salpetersäure ($c = 1{,}0 \leq (HNO_3)/\text{mol } l^{-1} \leq 1{,}8$) keinen Einfluß auf die Extinktionskoeffizienten des Uranylnitrats ($c(UO_2(NO_3)_2) = 3{,}09 \cdot 10^{-2}$ mol l^{-1}) haben. Dies bedeutet für das hier untersuchte System, daß in beiden Phasen die Urankomponente durch absorptionsoptische Messungen direkt verfolgt werden kann.

Die scheinbaren Verteilungskoeffizienten des Uranylnitrats wurden mit Hilfe der Absorptionsoptik bei verschieden zusammengesetzten TBP/Dodecan-Mischungen (Volumenanteil des TBPs 18 bis 51%) bestimmt. Die Anfangskonzentration des Uranylnitrats in der wäßrigen Phase betrug stets $c(UO_2(NO_3)_2) = 2{,}61 \cdot 10^{-2}$ mol l^{-1} und die der Salpetersäure $c(HNO_3)$ = 1 mol l^{-1}. Die erhaltenen Gleichgewichtswerte der scheinbaren Verteilungskoeffizienten K variieren im Bereich von 0,278 bis 0,087 ($K = c^I/c^{II}$; hierbei bedeutet: c^I, c^{II} = Konzentration des Uranylnitrats in der anorganischen bzw. organischen Phase).

Ein auf absorptionsoptischem Wege erhaltener Verteilungskoeffizient wurde auf gravimetrischem Wege überprüft. Die auf beiden Wegen erhaltenen Werte der Verteilungskoeffizienten K = 0,182 (gravimetrisch) und K = 0,172 (Absorptionsmessungen) zeigen im Rahmen der experimentellen Genauigkeit eine gute Übereinstimmung.

Unter instationären Bedingungen wurde der scheinbare Verteilungskoeffizient sowohl mit der Schlieren- als auch mit der Absorptionsoptik bestimmt.
Die Ergebnisse der absorptionsoptischen Messungen stimmen im Vergleich mit den Werten, die mit Hilfe der Schlierenoptik erhalten wurden, bei kurzen Versuchszeiten im Rahmen der experimentellen Genauigkeit gut überein. Diese unter instationären Bedingungen ermittelten scheinbaren Verteilungskoeffizienten von Uranylnitrat sind ausgeprägt zeitabhängig. Die Abweichungen der Werte der scheinbaren Verteilungskoeffizienten des Uranylnitrats vom Gleichgewichtswert können durch Kopplungsvorgänge, die durch den Stoffstrom von Uranylnitrat verursacht sind, erklärt werden. Sie bedingen eine zeitliche Änderung der Zusammensetzung des "Lösungsmittels" in der Nähe der Phasengrenze.

Analog zu den schlierenoptischen Messungen der Extraktionskinetik von Uranylnitrat aus salpetersaurer Lösung ($c(HNO_3) = 1$ mol l^{-1}) in eine TBP/Dodecan-Mischung (Volumenanteil des TBPs 30%) wurden Untersuchungen mit der Absorptionsoptik durchgeführt. Es wurde ebenfalls zwischen den Werten der Rückrechnung und den experimentellen Werten eine gute Übereinstimmung erzielt. Dies kann damit erklärt werden, daß in erster Näherung nur die Änderung der Konzentration der Urankomponente gemessen wird.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit geben die Basis klinischer Untersuchungen über Absorptions- und Ausscheidungsrate zur Untersuchung des Transplantatverhaltens von Knochenmark in unterschiedlichen Lösungen.

In Hinblick auf die Verbesserung von Knochenmarkstransplantaten weitere Untersuchungen der Salze der Lösungen die die Praxis interessant sein.

Literaturverzeichnis

/1/ Simson,J.W., Ross,P.Y.
Paper 6.7. - 1.8., 9th World Energy Conference,
Detroit (1974)

/2/ Michaelis,H.
Kernenergie, DTV-Verlag, München (1977,

/3/ Kaiser,H., Wagner,H.F.
Atomwirtschaft, Atomtechnik 3, 137 (1980)

/4/ Seaborg,G.T.
The Transuranium Elements
Addison-Wesley Publ. (1958), S. 19

/5/ Thompson,S.G., Seaborg,G.T.
The first use of Bismuth Phospnate for
separating Plutonium from Uranium and fission
products
Process Chemistry, Pergamon Press, London (1956)

/6/ Campell,W.M.
Canadian Fuel Processing,
Nucleonics 14, 92 (1956)

/7/ Lawrowski,S., Levenson,M.
Redox Process Chemistry Vol.II, TJD-7534 (1956)

/8/ Howells,G.R., Hughes,T.G., Mackey,D.R.,
Saddington,K.
Proc. 2. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy,
Geneva 1958, 17, 3 (1959)

/9/ Fletcher,J.M.
Ethers as Extractants, in Aqueous Processing Chemistry for Irradiated Fuels
Brüssel (1963), ENEA-Eurochemie

/10/ Baumgärtner,F.
Chemie der Nuklearen Entsorgung, Teil I,
Thiemig-Verlag, München, 65,101 (1978)

/11/ Koch,G.
Chem. Ztg., 2, 64 (1974)

/12/ Healy,T.V., Mc Kay,H.A.C.
Trans. Faraday Soc. 52, 633 (1956)

/13/ Fleming,J.E., Lynton,H.
Chem. and Ind. 1415 (1960)

/14/ Nitsch,W.
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 83, 1171 (1979)

/15/ Nitsch,W., Siliah,O.
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 83, 1105 (1979)

/16/ Nitsch,W., van Schoor,A.
Chem.-Ing.-Tech. 54, Nr.6 614 (1982)

/17/ Horner,D.E., Mailen,J.C., Coggins, Jr.,J.R.
Thiel,S.W., Scott, T.C., Pih,N., und Yates,R.G.
Ind. Eng. Chem. undam. 19, 287 (1980)

/18/ Hahn, H.T.
J. Am. Chem. Soc. 79, 4625 (1957)

/19/ Hughes,M.A.
High Purity Mater. Sci. Technol.,
Int. Symp., Proc., 5th, 1 , 187 (1980)

/20/ Feldner,K.H.
Diplomarbeit, Freie Universität Berlin (1982)

/21/ Haase,R.
Thermodynamik der irreversiblen Prozesse
Steinkopff, Darmstadt (1963), S. 239

/22/ Jost,W., Hauffe,K.
Diffusion, Methoden der Auswertung
Steinkopff, Darmstadt 1972

/23/ Crank, J.
The Mathematics of Diffusion
London 1956

/24/ l. c. /21/ S. 301

/25/ Onsager,L.
Physic. Rev. 37, 405 (1931)

/26/ Onsager,L.
Physic. Rev. 38, 2265 (1931)

/27/ Wendt,R.P.
J. Phys. Chem. 66, 1279 (1962)

/28/ Baldwin,R., Dunlop,P., Gosting,L.J.
J.Am. Chem. Soc. 77, 5235 (1955)

/29/ Dunlop,P., Gosting,L.J.
J. Am. Chem. Soc. 77, 5238 (1955)

/30/ Robinson,R.A. und Stokes,R.H.
Electrolyte Solutions
Butterworths, second Edition (Revised),
London 1970

/31/ Hartley,G.S.
Philos. Mag. J. Sci. 12, 473 (1931)

/32/ Nernst,W.
Z. phys. Chem. 2, 613 (1888)

/33/ Onsager,L., Fuoss,R.M.
J. Phys. Chem. 36, 2689 (1932)

/34/ l. c. /30/ S. 290

/35/ Haase,R.
Transportvorgänge
Grundzüge der Physikalischen Chemie Bd. 3
Steinkopff, Darmstadt (1973), S.65

/36/ Nutz,V.
Dissertation, Freie Universität Berlin 1985

/37/ l. c. /21/ S.324

/38/ l. c. /35/ S.61

/39/ Miller,D.G., Rard,J.A., Eppstein,L.B.,
Robinson,R.A.
J. Solution Chem. 9, 467 (1980)

/40/ Miller,D.G.,
J. Phys. Chem. 70, 2639 (1966)

/41/ Haase,R.
Thermodynamik der Mischphasen
Berlin, Göttingen, Heidelberg (1956), S.583

/42/ Mc Millan,J.R., Mayer,J.E. und W.G.
J. Chem. Phys. 13, 276 (1945)

/43/ l. c. /35/ S. 47

/44/ Einstein,A.
Ann. Physik (4) 19, 289 (1906)

/45/ Cussler,E.L.
Multicomponent Diffusion
Elsevier, Amsterdam, Oxford,
New York (1976), S. 15

/46/ Longsworth,L.G.
J. Phys. Chem. 58, 770 (1954)

/47/ l. c. /35/ S. 48

/48/ l. c. /22/ S. 96

/49/ Chervenka,C.H.
A Manual of Methods for the Analytical
Ultracenrifuge
Spinco Division, Beckman Instruments,
Stanford Industrial Park, Palo Alto,
California (1973), 49

/50/ Baldwin,R.L., van Holde,K.E.
Fortschr. Hochpolymer-Forschung 1, 457 (1960)

/51/ Archibald,W.J.
J. Phys. Colloid Chem. 51, 1204 (1947)

/52/ Fujita,H.
Mathematical Theory of Sedimentation Analysis,
Academic Press, New York, London (1962), 235

/53/ Fujita,H.
Foundations of Ultracentrifugal Analysis
John Wiley & Sons, New York, London,
Sydney, Toronto (1975), 283

/54/ Wales,M., Adler,T., van Holde,K.E.
J. Phys. Colloid Chem. 55, 145 (1951)

/55/ Stock,H.P., Plewinsky,B.
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 76, 694 (1972)

/56/ Wales,M., Williams,J.W.
J. Polymer Science 8, 235 (1952)

/57/ Johnson,J.S., Kraus,K.A., Scatchard,G.
J. Phys. Chem. 58, 1034 (1954)

/58/ Lamm,O.
Arkiv Kemi, Mineral. Geol. 17A, 25, 1 (1944)

/59/ Stock,H.P., Plewinsky,B.
Kolloid-Z. und Z. Polym. 249, 1148 (1971)

/60/ Fujita,H.
l. c. /53/, S. 279

/61/ Rösel,B.
Diplomarbeit Freie Universität Berlin 1980

/62/ Löwenstein,L.
Z. Anal. Chem. 63, 105 (1909)

/63/ Stabinger,H., Kratzky,O., Leopold,H.
Mh. Chem. 98, 436 (1967)

/64/ Kratzky,O., Leopold,H., Stabinger,H.
Z. Angew. Phys. 27, 273 (1969)

/65/ Prigogine,J., Defay,R.
Chem. Thermodynamik, 34 Leipzig 1962

/66/ Smirnow,W.J.
Lehrgang der höheren Mathematik
Teil 1, 315 Berlin 1967

/67/ Schademann,H.K., Gropper,L., Hanlou,S., Putney,F.
Ultracentrifuge studies with absorption optics
Arch. Biochem. Biophys. 99, 175 (1962)

/68/ Beckman Instruction Manuel E-TB-005
Photoelectric Scanning System for the Model E Analytical Ultracentrifuge, published by Spinco Division of Beckman Instruments (1975), Inc. Stanford Industrial Park, Palo Alto, California

/69/ Heraeus-Christ, Analytische Zellen HC E 7/1
Osterode am Harz

/70/ Rösel,B., Binder,Chr., Plewinsky,B.
Veröffentlichung in Vorbereitung

/71/ l. c. /22/, S. 32

/72/ Elias,H.G.
Ultrazentrifugen - Methoden
Beckman Instruments GmbH München,
München (1961), S. 96

/73/ Plewinsky,B.
Beckman Report 1, 13 (1979)

/74/ Murso,H.
Laufende Dissertation, Freie Universität Berlin

/75/ Binder,Chr.
Dissertation, Freie Universität Berlin (1984)

/76/ Landolt-Börnstein
Zahlenwerte und Funktionen aus der Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik, 6. Auflage, 2. Band, 7. Teil (1960)

/77/ Pitzer,K.S., Mayorga,G.J.
J. Phys. Chem. 77, 2300 (1973)

/78/ Pitzer,K.S.
J. Phys. Chem. 77, 268 (1973)

/79/ Baes,C.F., Mesmer,R.E.
The Hydrolysis of Cations
Willey, New York, London, Sydney, Toronto (1976)

/80/ Öholm,L.W.
Finska Kemistsamfundets Medd.45, 142 (1936)

/81/ Chierice,G.O.
I. E. A. 364, 6 (1974)

/82/ Edwards,O.W., Dunn,R.L., Hatfield,J.D., Huffman,E.O., Elmore,K.L.
J. Phys. Chem. 70, 217 (1966)

/83/ Feldner,K.H.
laufende Dissertation, Freie Universität Berlin

/84/ Haase,R.
Z. Naturforsch. 31a, 1025 (1976)

/85/ Haase,R., Jansen,H.J.
Z. Naturforsch. 35a, 1116 (1980)

/86/ Gosting,L.J.
Adv. Protein Chem. 11, 462 (1956)

/87/ l. c. /30/ S. 317

/88/ Masson,H.
Report (CEN, CEA, Fontenay-aux-Roses)
CEA - R - 4820, S. 94 (1977)

/89/ l. c. /12/ S. 638

/90/ Sato,T.
J. Inorg. Nucl. Chem. 9, 188 (1958)

/91/ Linde,H., Thiessen,D.
Z. phys. Chem. 227, Heft 314, S. 223 (1964)

/92/ Nitsch,W.
l. c. /14/ S. 1175

/93/ Moore,R.L.
AECD - 3196 (1951)

/94/ Naito,K.
Bull. Chem. Soc. Japan 33, 363 (1960)

/95/ Nukada,K., Naito,K., Maeda,U.
Bull. Chem. Soc. Japan 33, 894 (1960)

/96/ Gemlin,L.
Handbook of Inorganic Chemistry
Uranium Suppl. Vol. D2
Berlin, Heidelberg, New York 1982

/97/ Benedict,M. , Pigford,T., Levi,H.
Nuclear Chemical Engineering 2nd Edition
McGraw-Hill Book Company 1981 S. 168

/98/ Lietzke,M.H., Stoughton,R.W.
Nucl. Sci. and Eng. 16, 25 (1963)

Die vorliegende Arbeit wurde von März 1980 bis Juli 1984 am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin unter der Anleitung von Priv.-Doz. Dr. B. Plewinsky angefertigt.

Herrn Priv.-Doz. Dr. B. Plewinsky danke ich für die interessante Themenstellung, die Betreuung dieser Arbeit sowie für seine ständige Bereitschaft zur Diskussion.

Herrn D. Leopold danke ich für die Hilfe bei den Ultrazentrifugenmessungen und für die Anfertigung der Graphiken und Formelzeichnungen.

Herrn Prof. Dr.-Ing. G. Marx danke ich für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit aus BMFT - Mitteln.

Papyrus-Druck GmbH Berlin ☎ 3416451
Dissertationen